Série A, N° 2257
N° d'ordre :
3128

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BRODIN

1re THÈSE. — MISCIBILITÉ DES FLUIDES ET VIRIEL DES FORCES INTERMOLÉCULAIRES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
Max MORAND..... } *Examinateurs*
Y. DOUCET..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **BRODIN.**
Prénom : **Jean.**

Date de la soutenance : 31 mai 1948.
Numéro d'ordre : 3128. *Série A, n° 2257.*

BRODIN (Jean). — Miscibilité des fluides et Viriel des forces intermoléculaires. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 106 p., 29 fig., 18 graphiques.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2257, N° 3128.

BRODIN (Jean). — Miscibilité des fluides et Viriel des forces intermoléculaires *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 106 p., 29 fig., 18 graphiques.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2257, N° 3128.

BRODIN (Jean). — Miscibilité des fluides et Viriel des forces intermoléculaires. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 106 p., 29 fig., 18 graphiques.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2257, N° 3128.

BRODIN (Jean). — Miscibilité des fluides et Viriel des forces intermoléculaires. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 106 p., 29 fig., 18 graphiques.

Th. Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2257, N° 3128.

Série A, N° 2257
N° d'ordre :
3128

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN **BRODIN**

1re THÈSE. — MISCIBILITÉ DES FLUIDES ET VIRIEL DES FORCES INTERMOLÉCULAIRES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
Max MORAND..... } *Examinateurs.*
Y. DOUCET..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
FOCH	† Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
JOB.....	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	† Mécanique appliquée.
COMBES.....	† Physiologie végétale.
GARNIER.....	† Géométrie supérieure.
PÉRÈS	† Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	† Chimie minérale.
TOUSSAINT.....	† Technique aéronautique.
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes températures.
CHAZY	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	† Théories chimiques.
VALIRON	† Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	† Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	† Botanique.
CABANNES.....	† Recherches physiques.
GRASSÉ.....	† Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	† Chimie appliquée.
WYART.....	† Minéralogie.
TEISSIER.....	† Zoologie.
MANGENOT.....	† Biologie végétale.
P. AUGER.....	† Physique quantique et relativité.
MONNIER	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	Géologie.
ROCARD.....	† Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P.C.B.).
A. CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH	Zoologie.
KASTLER	Physique.
CHATELET	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
BAUER.....	† Chimie-physique.
RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS	Physique.
MAX MORAND.....	Physique.
ARNULF.....	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....	Physique.
FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	† Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie Biologique.
LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
JANET.....	Mathématiques générales.
PETIT.....	† Biologie maritime.
QUENEY.....	† Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS....	Chimie-Physique.
THELLIER.....	Physique du Globe.
AUDUBERT	Electrochimie.
L'HÉRITIER.....	Génétique.
PONCIN	Mécanique des fluides.

Secrétaire.....R. UNIV..... CH. MONIER.

BIBLIOTHEEK LEIDEN

MISCIBILITÉ DES FLUIDES ET VIRIEL DES FORCES INTERMOLÉCULAIRES

Par le capitaine J. BRODIN

Agrégé de l'Université, Professeur au Prytanée Militaire.

SOMMAIRE. — La séparation d'un mélange en deux phases est liée à sa compressibilité par des relations thermodynamiques rigoureuses dont une traduction graphique est exposée; la compressibilité, à son tour, dépend des énergies intermoléculaires.

PARTIE PRÉLIMINAIRE. — *Méthodes utilisées en thermodynamique des fluides.*

Une représentation graphique de la compressibilité des fluides réels est proposée. Les fugacités des constituants dans un mélange gazeux sont définies, et calculées à partir du graphique expérimental. La statistique de Boltzmann-Gibbs est rattachée à la théorie quantique, puis appliquée aux gaz : la limite du métavolume $u = V - \frac{pV^2}{NkT}$ pour V infini est exprimée à partir des énergies intermoléculaires.

PREMIÈRE PARTIE. — *Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques des mélanges, par les procédés réversibles d'analyse immédiate.*

Toute analyse immédiate réversible est une suite continue d'équilibres cryoscopiques ou tonométriques : elle permet le calcul rigoureux de l'entropie de mixtion et des fugacités des constituants. L'application à la cryométrie, déjà classique, est rappelée : la méthode est étendue à la tonométrie. Les hypothèses usuelles en tonométrie sont discutées, leurs limites de validité établies.

La tonométrie d'un mélange à vapeurs denses, méthane-propane, est numériquement effectuée, et les résultats confrontés avec la compressibilité.

DEUXIÈME PARTIE. — *Traduction géométrique des relations thermodynamiques exactes entre la compressibilité des systèmes binaires et leur démixtion.*

L'expression « isodyne » est proposée pour une suite de mélanges binaires de même rapport $\frac{f_2}{f_1}$ (f_1 et f_2 fugacités des constituants). Le tracé des isodynes est effectué pour les mélanges méthane-propane. Les conditions de stabilité d'un mélange et les compositions des phases en équilibre

dans le cas de miscibilité partielle, sont prévues (1) par une extension, aux isodynes des mélanges, de la règle du palier de liquéfaction des corps purs.

Troisième partie. — *Limites de miscibilité d'après les modèles de forces intermoléculaires.*

La théorie de l'énergie intermoléculaire est rappelée, ainsi que l'application aux gaz et aux liquides. Les mélanges sont examinés qualitativement : le mélange de gaz non-polaires ne paraît pas idéal : il doit se faire avec augmentation de volume. La théorie des mélanges associatifs est mentionnée sans être examinée.

PRÉLIMINAIRES

MÉTHODES UTILISÉES EN THERMODYNAMIQUE DES FLUIDES

CHAPITRE PREMIER

Données expérimentales sur le métavolume des corps purs.

1. Fluide pur. Graphique densité-métavolume. — A température constante T absolue, la pression p d'une mole (molécule-gramme) d'un fluide pur est fonction du volume V : sur le graphique d'Andrews (abscisse V, ordonnée p), ses variations sont représentées par une isotherme. Lorsque le volume tend vers l'infini, $pV \to NkT$; le nombre N de molécules est ici le nombre d'Avogadro ; $Nk = R$, constante des gaz (voir Annexe I, table numérique).

En vue d'étudier les forces intermoléculaires, il est préférable de porter en ordonnées le *métavolume* :

$$u = V - \frac{pV^2}{NkT} \qquad (1)$$

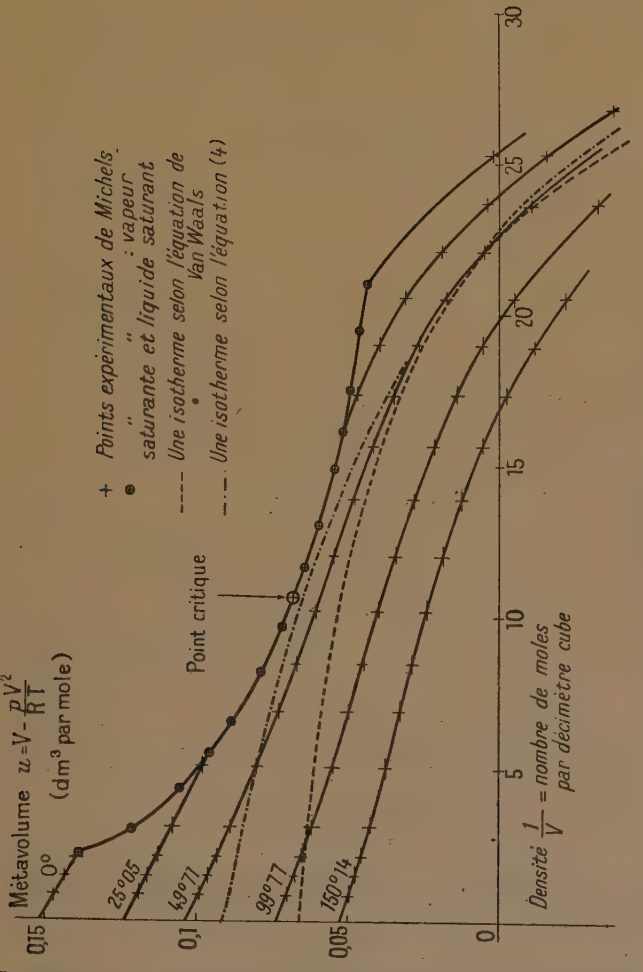
V pouvant augmenter indéfiniment, il est commode de porter en abscisse $\left(\frac{1}{V}\right)$, nombre de moles par unité de volume, ce que l'usage tend à appeler *densité*.

Le graphique I représente ainsi les isothermes de CO_2 d'après Michels. Son tracé ne préjuge aucune équation d'état ; mais les iso-

(1) Pour l'extension aux mélanges ternaires, *C. R. de l'Académie des Sciences*, 22 novembre 1948, p. 1080.

thermes du liquide prolongent bien celles du gaz; il semble (1) qu'elles ne présentent aucune singularité au point critique.

Le graphique II concerne le méthane d'après Michels; le graphique III le propane d'après Beattie.



Graphique I. — CO_2.

2. Equation de l'isotherme. — L'isotherme densité-métavolume peut être représentée par un polynôme :

$$u = B - \frac{D}{V} + \frac{F}{V^2} - \frac{G}{V^3} + \ldots \quad (B, D, \ldots, \text{fonctions de T})$$

(1) Les récents travaux de J.-E. Mayer motiveraient un examen plus détaillé de cette question particulière.

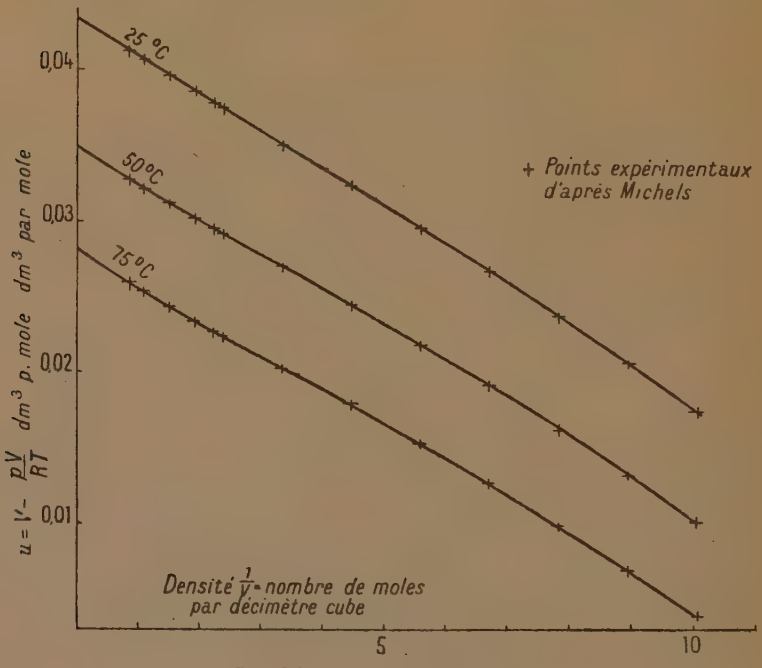
d'où :

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 - \frac{B}{V} + \frac{D}{V^2} - \frac{F}{V^3} + \frac{G}{V^4} - \dots\right)$$

c'est l'équation de Beattie et Bridgeman.

Michels a constaté qu'un tel développement n'est plus praticable aux fortes densités (liquide). L'équation de Van der Waals donne alors (b : covolume) :

$$p(V - b) \to RT \qquad \text{(pour } p \text{ infinie)}$$



Graphique II. — Méthane.

mais les théories de Lennard-Jones et de Tonks conduisent à :

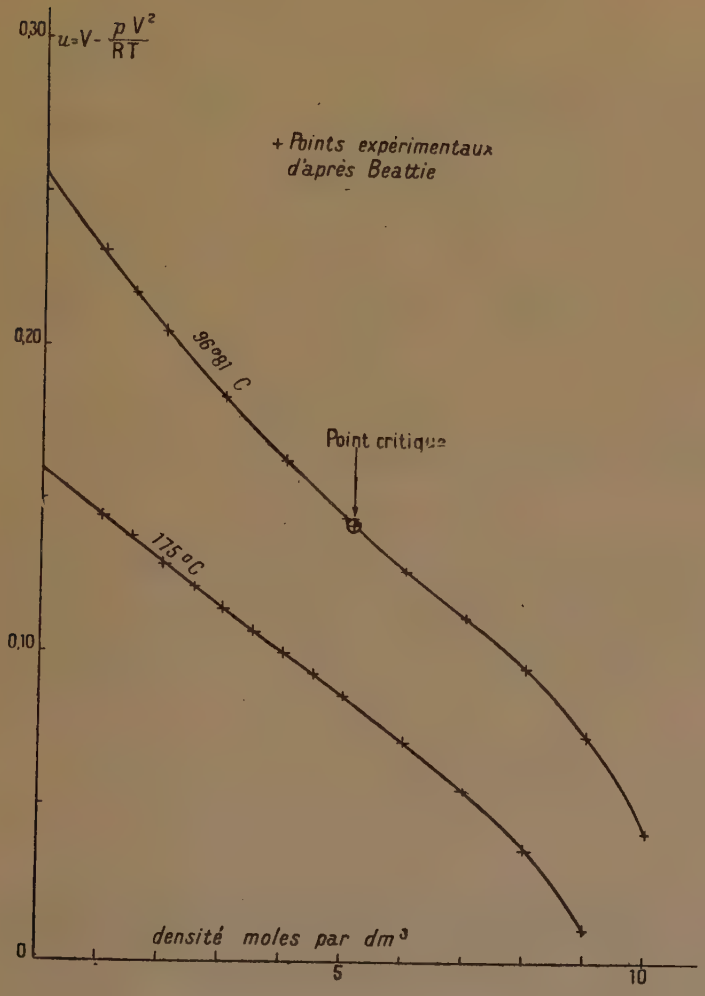
$$p(V - b) \to 3RT$$

formule utilisée avec succès par Kittel dans ses expériences sur la propagation des ultrasons. On en tire ($\backsim$ équivalent) :

$$u = V - \frac{pV^2}{RT} \backsim - \frac{3bV}{V - b} = - \frac{3}{\frac{1}{b} - \frac{1}{V}}$$

soit :

$$u \backsim -3b\left[1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \ldots + \frac{b^i}{V^i\left(1 - \frac{b}{V}\right)}\right]. \qquad (i \text{ entier})$$



Graphique III. — Propane.

Pour représenter la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, il faut concilier la formule de Beattie-Bridgeman aux grands volumes

avec celle de Tonks-Kittel aux fortes densités, par exemple sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} u &= B - \frac{D}{V} + \frac{F}{V^2} - \frac{3b^4}{V^3(V-b)} \\ &= (B+3b) - \frac{D-3b^2}{V} + \frac{F+3b^3}{V^2} - \frac{3}{\frac{1}{b}-\frac{1}{V}} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Ces développements, dont la complexité est nécessaire pour bien représenter l'isotherme réelle, ont deux avantages :

1° Les constantes R, B, b ne sont pas empiriques, mais liées à la théorie mécanique des gaz et des liquides.

2° Un simple coup d'œil sur le graphique densité-métavolume va nous indiquer (§ 3) la formule la plus simple convenant à la précision des données et à l'étendue des variations de densité envisagées.

3. Choix de la formule de l'isotherme. — La formule de Beattie et Bridgeman réduite à :

$$u = B - \frac{D}{V}$$

est représentée par une *droite* sur le graphique densité-métavolume, tandis que la formule plus complète :

$$u = B - \frac{D}{V} + \frac{F}{V^2} - \frac{G}{V^3} \qquad (3)$$

polynôme du 3e degré en $(1/V)$, est représentée par une courbe *symétrique par rapport à son point d'inflexion*.

Si cette condition géométrique n'est pas satisfaite, la formule (2) s'impose, mais on peut d'abord essayer de la simplifier en :

$$u = (B+3b) - \frac{3}{\frac{1}{b}-\frac{1}{V}} \qquad (4)$$

représentée sur le graphique par l'hyperbole équilatère :

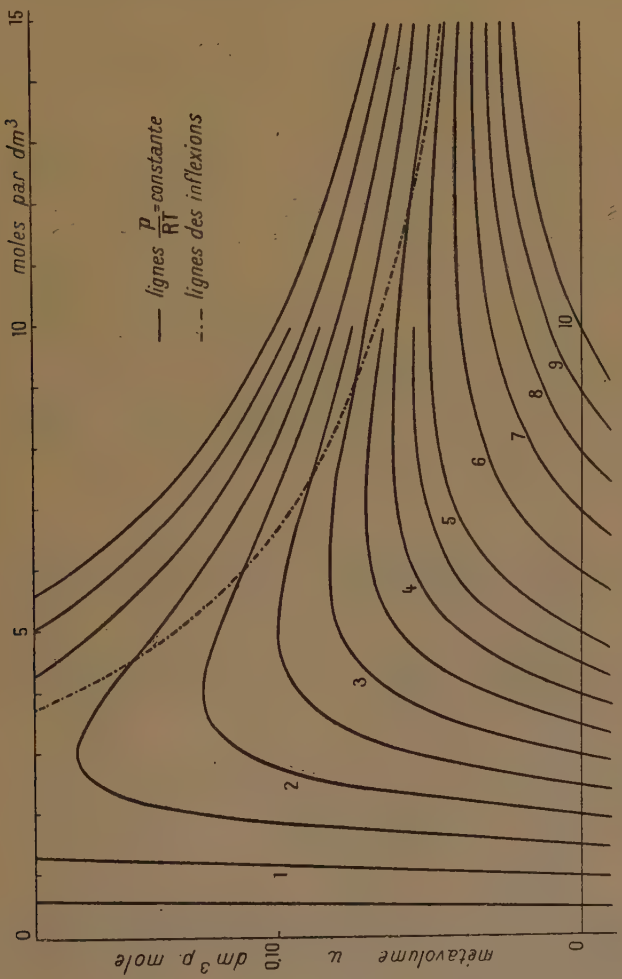
$$y = (B+3b) - \frac{3}{\frac{1}{b}-x}$$

égale, par translation, à l'hyperbole $y = (3/x)$, *la même pour tous les fluides*. Traçons celle-ci sur un calque, que nous ferons glisser pour l'adapter au mieux à l'isotherme expérimentale : les asymptotes donnent $(1/b)$ et $B + 3b$.

Le graphique I porte, en pointillé, une hyperbole (4) et une de Van der Waals :

$$y = (B+b) - \frac{1}{\frac{1}{b}-x}.$$

L'hyperbole (4) est nettement meilleure. Elle ne coïncide pourtant pas exactement avec l'isotherme réelle ; si la coïncidence était parfaite à toutes les températures, les isothermes se déduiraient l'une de l'autre par translation ; il n'en est pas ainsi.



Graphique IV. — Abaque donnant $\frac{p}{RT}$ en fonction de $\frac{1}{V}$ et de $u = V - \frac{pV^2}{RT}$.

La concavité de l'hyperbole est toujours vers le bas ; celle de l'isotherme est parfois vers le haut.

Il y a donc une petite différence entre l'hyperbole (4) et l'isotherme réelle ; cette différence peut être représentée par un polynôme en (1/V), nous retrouvons l'équation (2).

4. Abaque des courbes $\frac{p}{RT}$ = constante. — Nous pouvons tracer à l'avance sur tout graphique densité-métavolume les courbes (p/RT) = constante (graphique IV). Elles ont pour équation :

$$y = \frac{1}{x} - \left(\frac{p}{RT}\right) \times \frac{1}{x^2}. \qquad (5)$$

La courbe $p = 0$ est l'hyperbole $y = (1/x)$; les pressions négatives observées à l'état métastable dans les « liquides tirés » seront représentées par des points au-dessus de cette hyperbole.

Quelques propriétés géométriques facilitent le tracé. Les courbes coupent l'axe des x à l'abscisse $x = (p/RT)$ avec le coefficient angulaire $(1/x^2)$; y est maxima et égale à $(1/2x)$ pour $x = 2p/RT$; le point d'inflexion a pour coordonnées $x = 3p/RT$, $y = 2/3x$ et pour pente $-1/3x^2$. On passe d'une courbe à une autre en multipliant x et divisant y par un même facteur.

L'abaque est le même pour tous les fluides. Chaque point donne par simple lecture $(1/V)$, son abscisse ; $u = V - (pV^2/RT)$, son ordonnée ; p/RT, d'après la courbe sur laquelle il se trouve.

Réciproquement, on peut placer un point sur le graphique, connaissant $(1/V)$ et (p/RT) ; mais cette méthode manque de précision pour les faibles densités, il faut alors un calcul de u à partir de données précises.

5. Point critique d'un fluide pur. — Au point critique, à température constante, les dérivées première et seconde de (p/RT) par rapport à $(1/V)$ sont nulles : donc *l'isotherme est osculatrice à la courbe* $(p/RT) =$ *constante.*

Si l'isotherme est une droite, le point critique est un point d'inflexion de cette courbe, où (§ 4) :

$$xy = \frac{2}{3} = 0{,}67 \qquad \text{d'où} \qquad \frac{pV}{RT} = \frac{1}{3} = 0{,}33.$$

Si l'isotherme est une hyperbole concave vers le bas, $xy < 0{,}67$ d'où :

$$\frac{pV}{RT} > 0{,}33.$$

Pour l'équation de Van der Waals, un calcul classique donne :

$$\frac{pV}{RT} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \qquad xy = 0{,}625 ; \qquad V = 3b.$$

Pour l'équation (4) :

$$xy = 0{,}64 \qquad \frac{pV}{RT} = 0{,}36 \qquad V = 4{,}2b.$$

En fait, le point critique de CO_2 où $(pV/RT) = 0{,}274$ se situe au-dessus de la ligne des inflexions $y = (2/3x)$. L'isotherme est, en

effet, légèrement concave vers le haut. Les équations plus complètes (2) ou (3) peuvent seules la représenter.

Admettons que la formule (4) représente correctement l'ordonnée et la pente de l'isotherme réelle, dans son ensemble, sans tenir un compte rigoureux des variations de courbure. Calculons la pente au point critique sur l'isotherme (4) :

$$y' = -\frac{3}{\left(\frac{1}{b} - x\right)^2};$$

sur la courbe (5) :

$$y' = \frac{2xy - 1}{x^2}.$$

Egalons ces pentes : si $xy = 0{,}72$ il vient $(1/b) = 3{,}6x$ ou $b = \frac{V_{crit.}}{3{,}6}$ valeur convenant mieux aux propriétés expérimentales de CO_2 liquide que $b = (V_{crit.}/3)$ de Van der Waals.

Voir Annexe II comment calculer empiriquement les coefficients de l'équation (2) pour l'isotherme critique, et la confrontation de cette équation à l'isotherme réelle.

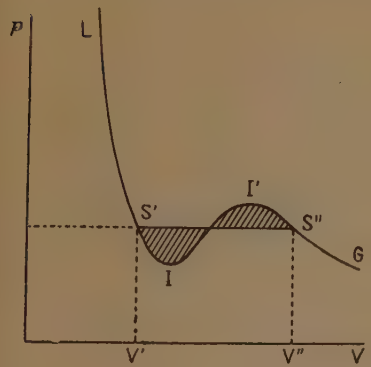


Fig. 1.

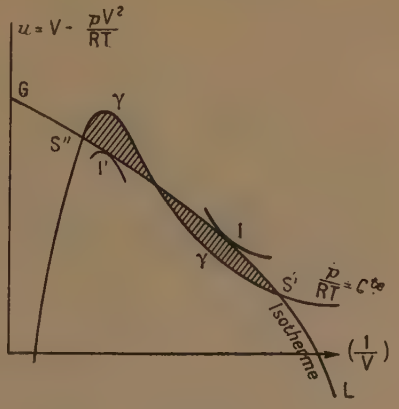


Fig. 2.

6. Règle du palier de liquéfaction d'un gaz pur. — Soit (fig. 1) le graphique d'Andrews (coordonnées V, p) à palier de liquéfaction S'S" ; soit V' le volume molaire du liquide saturant, V" celui de la vapeur saturante.

Van der Waals a suggéré l'*hypothèse d'états homogènes de volumes compris entre* V' *et* V".

Dans ces états, la pression serait, à température constante, représentée par une courbe S'II'S" ; une équation unique représenterait

toute l'isotherme LS'II'S''G. L'arc II' correspondrait à des états instables, les arcs S'I et I'S'' à des états métastables dont certains ont été observés (états sursaturants). Nous ferons un grand usage de cette hypothèse.

Le travail dans un cycle monotherme réversible étant nul :

$$\int_{s'II's''s'} pdV = 0$$

le palier S'S'' détermine, au-dessus et au-dessous de l'isotherme, deux aires équivalentes (hachurées, fig. 1).

On retrouve, sur le graphique densité-métavolume (fig. 2) l'isotherme S'II'S'', interpolation entre S' et S'' de l'isotherme des états liquide et vapeur représentés par une même équation, du type (2) par exemple. Aux points I et I' elle est tangente aux courbes (5) $(p/RT) = \text{constante}$. Le palier est représenté par un arc de courbe (γ) $(p/RT) = \text{constante}$, correspondant à la pression d'équilibre liquide-vapeur à la température donnée T. Or :

$$u \,.\, d\frac{1}{V} = \left(V - \frac{pV^2}{RT}\right) \times \frac{-dV}{V^2} = -dLnV + \frac{pdV}{RT}$$

donc :

$$\int_{s'II's''\gamma s'} u \,.\, d\frac{1}{V} = \int -dLnV + \frac{1}{RT}\int pdV = 0.$$

Sur le graphique densité-métavolume, la courbe $\frac{p}{RT} = \text{constante}$ correspondant à la pression d'équilibre liquide-vapeur, *détermine au-dessus et au-dessous de l'isotherme, deux aires équivalentes.*

Voir Annexe II l'emploi de cette règle pour trouver les coefficients d'une équation type (2) ou (3) représentant l'isotherme.

CHAPITRE II

Données expérimentales sur le métavolume des mélanges binaires.

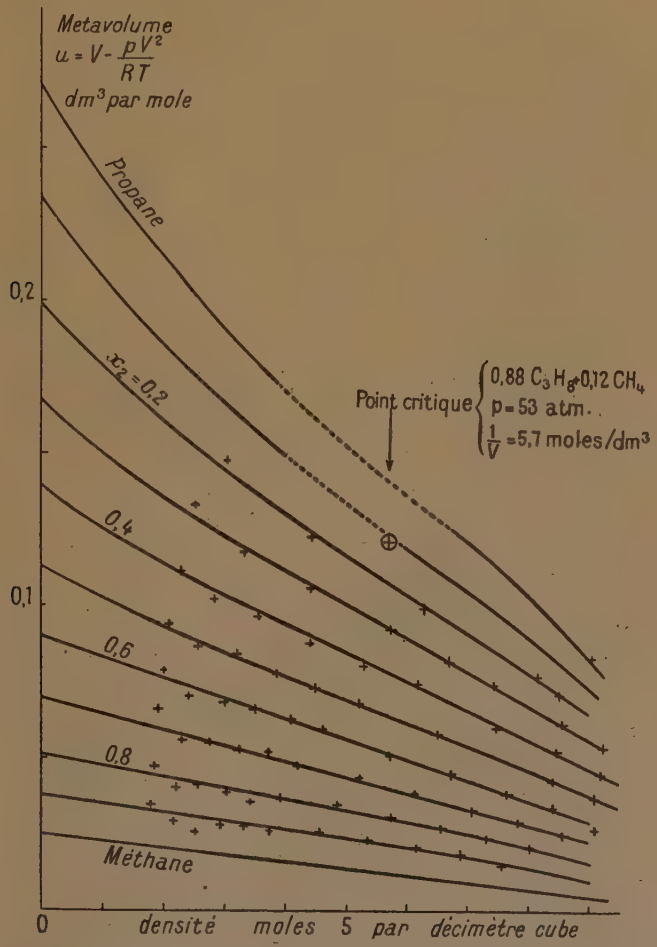
7. **Définitions : titres molaires, mole, densité.** — Pour appliquer la mécanique moléculaire à un mélange de deux constituants β_1 et β_2, il faut définir ce mélange par les nombres N_1 et N_2 de molécules de chaque constituant ; ou le nombre de moles n_1 et n_2 :

$$\left[\frac{N_1}{n_1} = \frac{N_2}{n_2} = \text{nombre d'Avogadro}\right].$$

Les *titres molaires* sont :

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \qquad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1 - x_1$$

ils varient de 0 à 1.

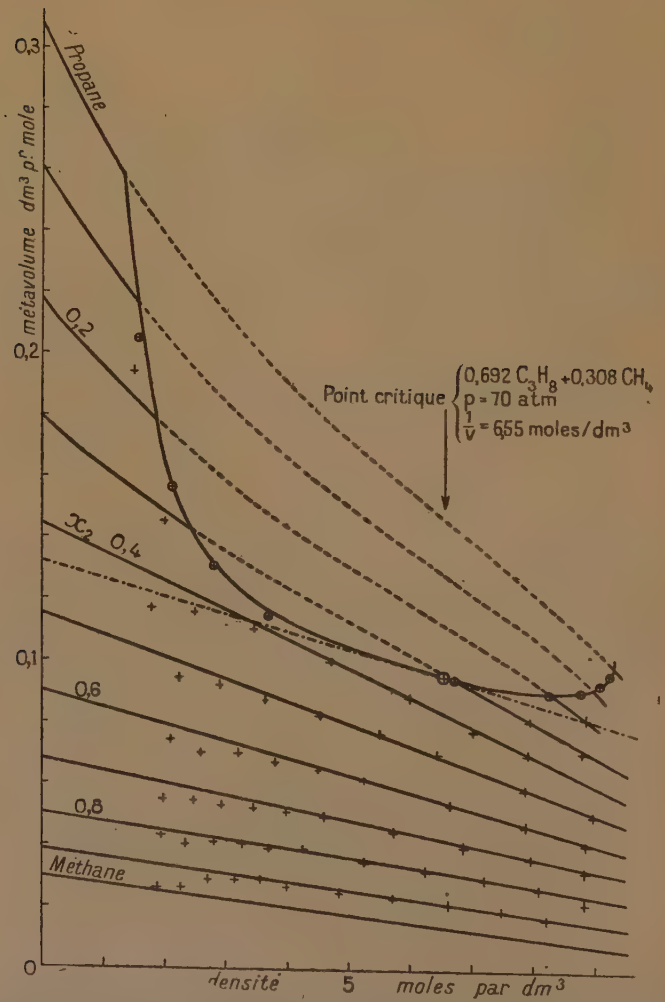


Graphique V*a*. — Equititres méthane + propane 90° C.

Si le nombre total de molécules est le nombre d'Avogadro, nous disons avoir *une mole de mélange*. Son volume V est le *volume molaire* du mélange, (1/V) la *densité* du mélange, nombre total de moles par unité de volume.

8. **Isotherme équititre, sur le graphique densité-métavolume.** — Les forces intermoléculaires se manifestent par le métavolume :

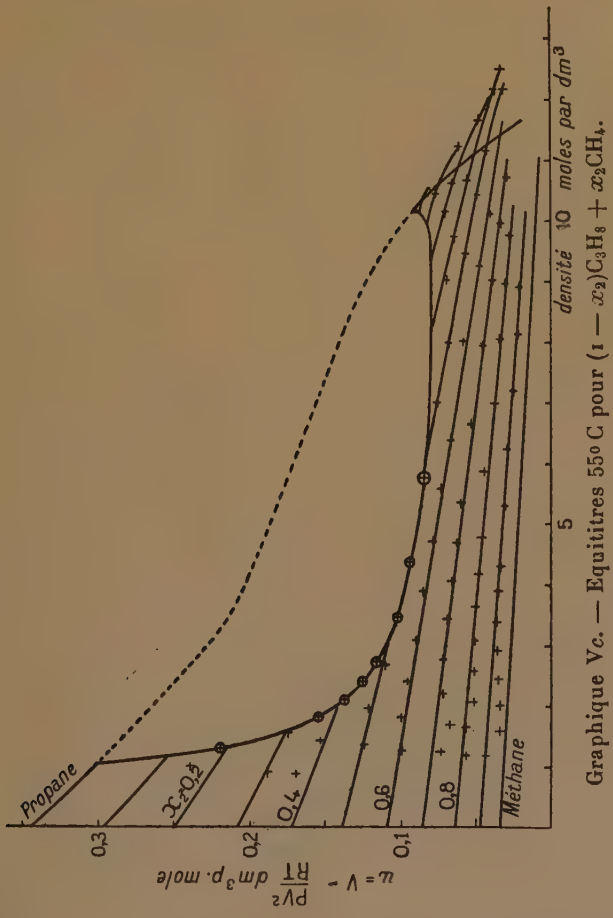
$$u = V - \frac{pV^2}{(N_1 + N_2)kT}.$$



Graphique V*b*. — Equititres 70° C pour $(1 - x_2)C_3H_8 + x_2CH_4$.

Pour une mole de mélange de titre x_2 constant, à température constante, u est une fonction de $(1/V)$. Sur le graphique (abscisse :

densité 1/V ; ordonnée, métavolume u) elle est représentée par une courbe : une isotherme équititre. Cette courbe ressemble à l'isotherme d'un corps pur.



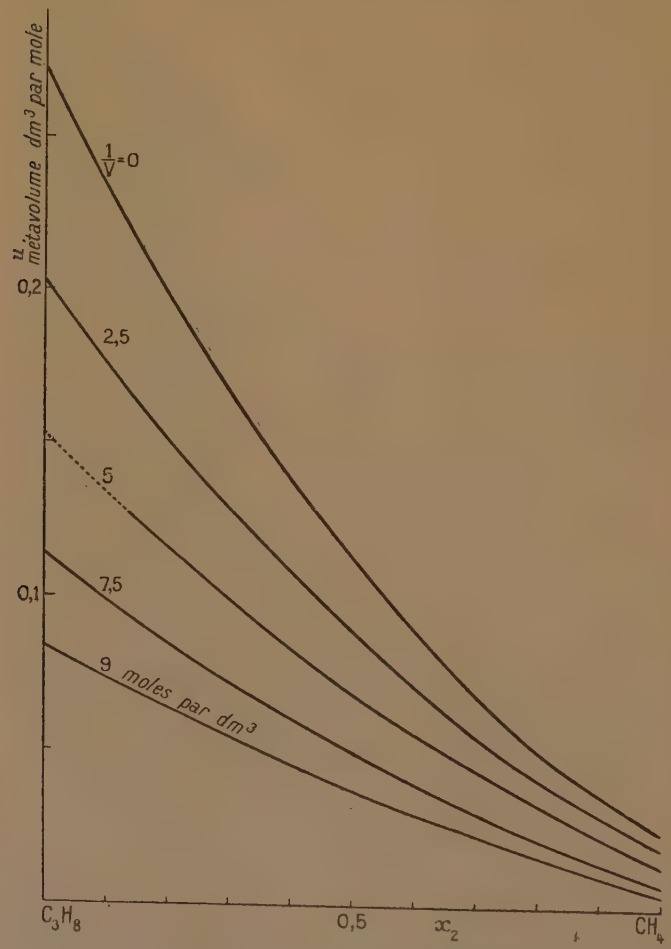
Graphique Vc. — Equititres 55° C pour $(1 - x_2)C_3H_8 + x_2CH_4$.

Les graphiques V*a*, V*b*, V*c* sont établis (1) pour les mélanges $x_1C_3H_8 + x_2CH_4$ à 90°, 70° et 55° C d'après Sage ; une droite suffit pour représenter l'isotherme équititre à la précision des données dans un large domaine.

(1) Les graphiques ci-joints sont des réductions aux 2/5 des originaux tracés sur calque millimétré.

9. Isotherme isométrique. — Pour une mole de mélanges *de divers titres* x_2, *sous volume molaire constant* V, à température constante, le métavolume est une fonction de x_2. L'expérience donne fréquemment une fonction du second degré :

$$u = u_1(1 - x_2)^2 + u_2(x_2)^2 + 2u_{12}x_2(1 - x_2) \qquad (11)$$



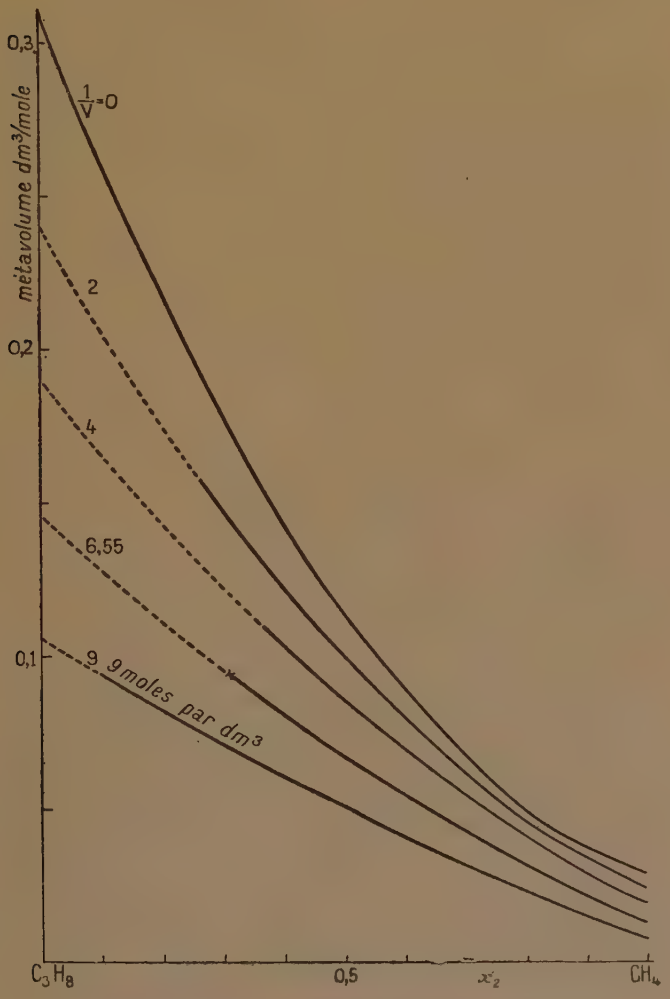
Graphique VI*a*. — Méthane-propane 90° C.

u_1 et u_2 étant les métavolumes des constituants purs sous la même densité à la même température.

Aux faibles densités [u est alors le second coefficient (§ 35) pour

le mélange, u_1 et u_2 pour les constituants purs], la théorie justifie cette formule et exprime u_{12} *en fonction des forces exercées par les molécules de* β_1 *sur celles de* β_2. La formule (11) peut encore s'écrire :

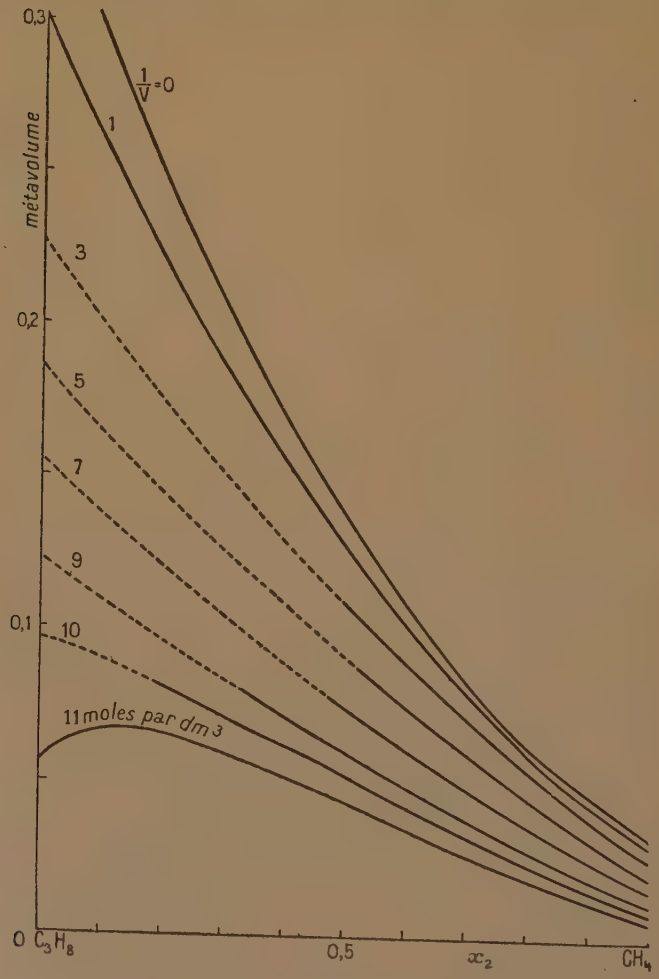
$$u = u_1 x_1 + u_2 x_2 + (2u_{12} - u_1 - u_2) x_1 x_2. \qquad (12)$$



Graphique VI*b*. — Méthane-propane 70° C.

Mélanges méthane-propane. — Relevons sur le graphique V*a*, pour un même nombre total de moles par décimètre cube, le méta-

volume de mélanges de différents titres x_2 ; portons-le en ordonnées, en fonction de x_2 en abscisse. Nous obtenons une isotherme isométrique sur le graphique VI*a*. De même pour les graphiques VI*b*



Graphique VI*c*. — Méthane-propane, 55° C.

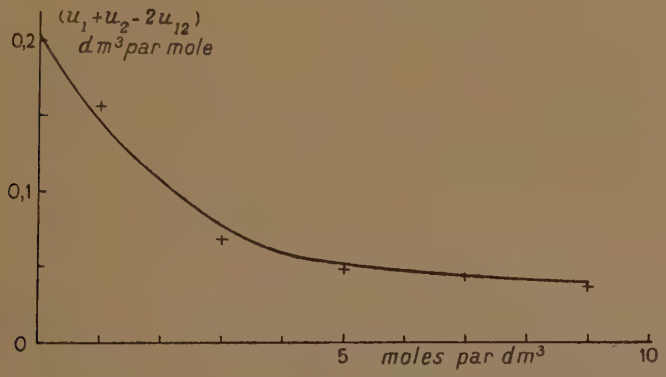
et VI*c*. Presque toujours, les points se situent très bien sur un arc de parabole ; $(2u_{12} - u_1 - u_2)$ est quatre fois la flèche ; le graphique VII représente les variations de cette quantité.

Le tracé des graphiques est, en réalité, un peu plus délicat, surtout

pour 55° C. Les données publiées pour les densités inférieures à 2 moles par décimètre cube sont peu précises et doivent être éliminées. Les équititres tracées sur un graphique d'Amagat (abscisse p, ordonnée pV) sont d'abord extrapolées jusqu'à une densité nulle pour obtenir la limite du produit pV (1). On calcule ensuite les métavolumes et on les porte sur le graphique Vc. L'équititre :

$$0{,}40\ C_3H_8 + 0{,}60\ CH_4$$

peut être correctement extrapolée jusqu'à une densité nulle. Elle donne le second coefficient pour *ce* mélange; pour les autres mélanges, j'admets *a priori* une loi parabolique de la forme (12),



Graphique VII. — Méthane + propane, 55° C.

représentée sur le graphique VIc par la courbe « densité zéro », déterminée par ses extrémités et le point $x_2 = 0{,}60$.

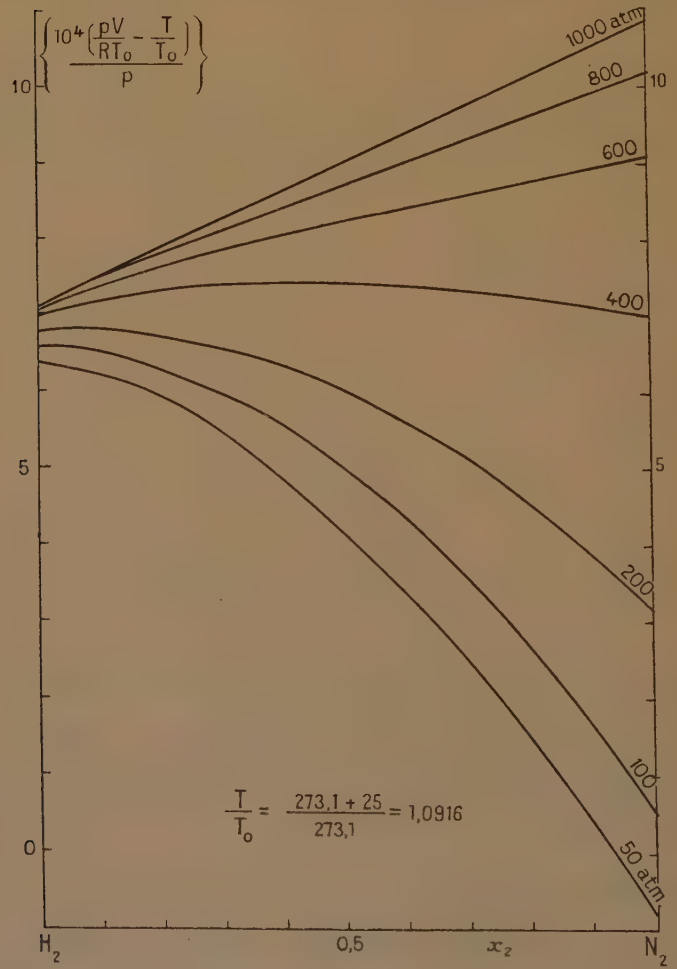
Pour les densités de 1 à 10 moles par décimètre cube, le propane pur n'est pas observé. J'utilise alors l'hypothèse des états intermédiaires (§ 6) avec une courbe en pointillé (graphique Vc) satisfaisant à la règle du palier (Annexe II).

10. Isotherme isobare. — Le graphique VIII est établi pour les mélanges d'hydrogène et d'azote à 25° C d'après Wiebe et Gaddy : en abscisse, le titre molaire x_2 en azote du mélange ; en ordonnée, une fonction linéaire du volume.

(1) Les produits employés, extraits d'hydrocarbures naturels, contenaient une proportion d'impuretés très petite, mais non nulle. Il en résulte une petite erreur systématique sur la masse moléculaire moyenne.

L'hypothèse la plus simple serait que le volume du mélange soit la somme des volumes des constituants :

$$\frac{V}{n_1 + n_2} = v_1 x_1 + v_2 x_2 \qquad (x_1 = 1 - x_2)$$



Graphique VIII. — Isobares des mélanges $(1 - x_2)H_2 + x_2N_2$ à 25° C.

v_1 et v_2 étant les volumes molaires de l'hydrogène et de l'azote, aux mêmes température et pression.

D'après le graphique, cette hypothèse n'est pas satisfaite, surtout pour les basses pressions. Posons :

$$\frac{V}{n_1+n_2} = v_1x_1 + v_2x_2 + wx_1x_2.$$

Si w est constant, la courbe du graphique VIII doit être un arc de parabole : c'est vrai pour 50 ou pour 100 atm. Ce n'est plus vrai sous 400 atm. Si w est nul, c'est une droite ; sous 1 000 atm. c'est à peu près nul, les volumes d'hydrogène et d'azote sont alors additifs.

CHAPITRE III

Fonctions thermodynamiques. Fugacités.

11. Potentiels chimiques. Relation de non-capillarité ou de Gibbs et Duhem. — Soit $\bar{E}$ l'énergie, S l'entropie, d'un mélange homogène (phase) de n_1 moles d'un constituant β_1 avec n_2 moles d'un constituant β_2, sous le volume V, à la température thermodynamique T.

Définissons les *potentiels chimiques molaires* [1] μ_1 et μ_2 des constituants β_1 et β_2 dans le mélange, par :

$$d\bar{E} = -pdV + TdS + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \qquad (20)$$

Négligeons les phénomènes superficiels (« capillarité ») : nous pouvons constituer un système *semblable* en multipliant toutes les grandeurs extensives par un facteur arbitraire λ, les grandeurs intensives T, p, μ_1, μ_2 restant les mêmes. Donc :

$$d(\lambda\bar{E}) = -pd(\lambda V) + Td(\lambda S) + \mu_1 d(\lambda n_1) + \mu_2 d(\lambda n_2)$$

$$\bar{E} = \frac{d(\lambda\bar{E}) - \lambda d\bar{E}}{d\lambda} = -pV + TS + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \qquad (21)$$

Les variations des potentiels chimiques sont liées : différentions (21) et retranchons (20), il vient :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = V dp - S dT$$

relation de Gibbs, Duhem et Margules, qui s'écrit encore :

$$n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) = \frac{V}{T}\,dp - \frac{TS + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2}{T^2}\,dT$$

[1] Si M_1 et M_2 sont les masses moléculaires, les masses des constituants sont n_1M_1, n_2M_2 ; les potentiels chimiques *de Duhem* seraient (μ_1/M_1) et (μ_2/M_2) car :

$$d\bar{E} = -pdV + TdS + \frac{\mu_1}{M_1}\,d(n_1M_1) + \frac{\mu_2}{M_2}\,d(n_2M_2).$$

soit :

$$n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) = \frac{V}{T} dp - \frac{H}{T^2} dT \qquad (22)$$

H étant l'enthalpie $(\overline{E} + pV)$.

12. Fonction thermodynamique finie. Expression de l'énergie utilisable. — L'énergie utilisable $\overline{E} - TS$ d'un gaz parfait (pur ou mélange) est $(-\infty)$ pour V infini. Mais posons (R = constante des gaz) :

$$G = \frac{\overline{E} - TS}{RT} + n \mathrm{L}n \frac{V}{n}. \qquad (23)$$

($n = n_1 + n_2$, nombre total de moles ; Ln, logarithme népérien).

Si T, n_1, n_2 sont constants :

$$dG = -\frac{p}{RT} dV + \frac{n}{V} dV = nV\left(1 - \frac{pV}{nRT}\right)\frac{dV}{V^2}.$$

Donc, u étant le métavolume $\left(V - \frac{pV^2}{nRT}\right)$ (§ 1 et 8) :

$$G = -n \int u d\frac{1}{V}.$$

Cette intégrale est convergente pour $\frac{1}{V} = 0$.

La fonction G *est donc finie pour* V *infini* ; soit G_∞ sa limite ; *ses variations s'expriment en fonction de l'aire du graphique densité-métavolume :*

$$G = G_\infty - n \int_0^{\left(\frac{1}{V}\right)} u d\frac{1}{V}. \qquad (24)$$

L'énergie utilisable s'en déduit par (23).

D'autre part, si V, n_1, n_2 sont constants :

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\overline{E} - TS}{RT^2} - \frac{S}{RT} = -\frac{\overline{E}}{RT^2}. \qquad (25)$$

Si $\overline{E}_\infty$ désigne l'énergie sous volume infini, à la même température T, $\overline{E}_\infty - \overline{E}$ est la variation d'énergie dans une détente infinie :

$$\frac{\partial}{\partial T}(G - G_\infty) = \frac{\overline{E}_\infty - E}{RT^2} = -n \int_0^{\left(\frac{1}{V}\right)} \frac{\partial u}{\partial T} d\frac{1}{V}. \qquad (26)$$

L'énergie de détente est ainsi reliée au graphique du métavolume.

13. Potentiel et fugacité d'un corps pur. — Pour un corps pur, (21) se réduit à :

$$n\mu = \overline{E} - TS + pV = RTG + pV - nRTLn\frac{V}{n}$$
$$= RTG_\infty + nRT\left(1 - Ln\frac{V}{n}\right) + (pV - nRT) + RT(G - G_\infty).$$

Pour une mole $\left(\text{soit } g_\infty = \frac{G_\infty}{n}\right)$, lorsque le volume augmente indéfiniment :

$$\frac{\mu}{RT} - g_\infty - 1 \text{ diffère infiniment peu de } Ln\frac{1}{V}$$

donc :

$$\exp\left(\frac{\mu}{RT} - g_\infty - 1\right) \text{ est équivalente à } \frac{1}{V}.$$

On appelle *fugacité :*

$$f = RT \exp\left(\frac{\mu}{RT} - g_\infty - 1\right).$$

Pour un gaz pur parfait (V *infini*) *elle est équivalente à la pression* $\left(p = \frac{nRT}{V}\right)$:

$$\frac{f}{p} \to 1.$$

14. Fugacités dans un mélange. Relation de Duhem écrite en fugacités. — Soit donc $g_{1\infty}$ la limite, pour V infini, de la fonction G pour une mole du constituant β_1 pur ; nous définirons la fugacité f_1 de ce constituant dans le mélange, en fonction du potentiel chimique molaire μ_1 par :

$$f_1 = RT \exp\left(\frac{\mu_1}{RT} - g_{1\infty} - 1\right). \qquad (27)$$

Elle ne dépend que de la température (par RT et $g_{1\infty}$) *et du potentiel* μ_1.

Nous verrons (§ 48) que :

Dans deux phases en équilibre vrai, les potentiels chimiques d'un constituant commun sont égaux, donc *les fugacités d'un constituant commun sont égales.*

D'après (22) et (27) :

$$n_1 dLnf_1 + n_2 dLnf_2 = \frac{V}{RT}dp - \frac{H}{RT^2}dT + ndLnT - n_1 dg_{1\infty} - n_2 dg_{2\infty}$$

$g_{1\infty}$ et $g_{2\infty}$ ne dépendant que de la température, et d'après (25) :

$$-RT^2\frac{d}{dT}g_{1\infty} \qquad \text{et} \qquad -RT^2\frac{d}{dT}g_{2\infty}$$

sont les énergies d'une mole de β_1 et d'une mole de β_2 sous volume infini ; les énergies s'ajoutant dans un mélange de gaz parfaits :

$$-n_1 dg_{1\infty} - n_2 dg_{2\infty} = \frac{\bar{E}_\infty}{RT^2}\, dT.$$

D'autre part $n d\mathrm{Ln}T = \frac{nRT}{RT^2}\, dT$ et $\bar{E}_\infty + nRT$ c'est H_∞, enthalpie du mélange à l'état gazeux parfait sous volume infini. Donc :

$$n_1 d\mathrm{Ln}f_1 + n_2 d\mathrm{Ln}f_2 = \frac{V}{RT}\, dp - \frac{H - H_\infty}{RT^2}\, dT \qquad (28)$$

équation de Gibbs, Duhem et Margules écrite en fugacités.

15. Fonction thermodynamique finie G pour un mélange de gaz parfaits et pour un mélange réel. — Utilisons maintenant le théorème suivant, établi par la théorie cinétique pour les gaz parfaits :

L'énergie utilisable d'un mélange de gaz parfait est la somme des énergies utilisables des constituants, pris à la même température sous un volume égal au volume total du mélange.

Par contre $n\mathrm{Ln}\frac{V}{n}$ n'est pas la somme $n_1\mathrm{Ln}(V/n_1) + n_2\mathrm{Ln}(V/n_2)$ car :

$$n\mathrm{Ln}\frac{V}{n} = n_1\mathrm{Ln}\frac{V}{n} + n_2\mathrm{Ln}\frac{V}{n}$$
$$= \left(n_1\mathrm{Ln}\frac{V}{n_1} + n_2\mathrm{Ln}\frac{V}{n_2}\right) + \left(n_1\mathrm{Ln}\frac{n_1}{n} + n_2\mathrm{Ln}\frac{n_2}{n}\right).$$

Soient donc $g_{1\infty}$ et $g_{2\infty}$ les fonctions G pour une mole de chaque constituant pur sous volume infini. *Pour le mélange :*

$$G_\infty = n_1 g_{1\infty} + n_2 g_{2\infty} + n_1\mathrm{Ln}\frac{n_1}{n} + n_2\mathrm{Ln}\frac{n_2}{n}. \qquad (29)$$

Pour un mélange réel (24) donne :

$$G = n_1 g_{1\infty} + n_2 g_{2\infty} + n_1\mathrm{Ln}\frac{n_1}{n} + n_2\mathrm{Ln}\frac{n_2}{n} - (n_1 + n_2)\int_0^{\frac{1}{V}} u\, d\frac{1}{V} \qquad (30)$$

première formule de Gillespie.

A température et volume constants, les potentiels molaires (20) vérifient :

$$\frac{\mu_1}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\bar{E} - TS}{RT}\right) \quad ; \quad \frac{\mu_2}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_2}\left(\frac{\bar{E} - TS}{RT}\right).$$

D'après (23) : $\frac{\mu_1}{RT} = \frac{\partial G}{\partial n_1} - \mathrm{Ln}\frac{V}{n} + 1$

et d'après (29) : $\frac{\partial G_\infty}{\partial n_1} = g_{1\infty} + \mathrm{Ln}\frac{n_1}{n}$.

La fugacité f_1 *du constituant* β_1 *dans un mélange réel* est définie par (27) :

$$f_1 = RT \exp\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} - Ln\frac{V}{n} - \frac{\partial G_\infty}{\partial n_1} + Ln\frac{n_1}{n}\right)$$

$$\left.\begin{aligned} \text{soit :} \quad & f_1 = RT\frac{n_1}{V}\exp\frac{\partial}{\partial n_1}(G - G_\infty) \\ \text{De même :} \quad & f_2 = RT\frac{n_2}{V}\exp\frac{\partial}{\partial n_2}(G - G_\infty) \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

$$\text{et :} \quad \frac{f_2}{f_1} = \frac{n_2}{n_1}\exp\left(\frac{\partial}{\partial n_2} - \frac{\partial}{\partial n_1}\right)(G - G_\infty). \quad (32)$$

Ce sont les formules de Gillespie, où *les dérivées partielles sont prises à* T *et* V *constants.*

Nous connaissons déjà $\frac{\partial}{\partial V}$ et $\frac{\partial}{\partial T}(G - G_\infty)$ (§ 12) d'où la *différentielle totale :*

$$\left.\begin{aligned} d(G - G_\infty) = \left(\frac{n}{V} - \frac{p}{RT}\right)dV - \frac{\bar{E} - \bar{E}_\infty}{RT^2}\,dT + \left(Ln\frac{f_1 V}{n_1 RT}\right)dn_1 \\ + \left(Ln\frac{f_2 V}{n_2 RT}\right)dn_2. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Si nous imposons $n_1 + n_2 = \text{constante} = n$, soit $x_2 = (n_2/n)$ le titre molaire du constituant β_2 dans le mélange, $-dn_1 = dn_2 = n dx_2$, l'équation (33) s'écrit :

$$d\left(\frac{G - G_\infty}{n}\right) = \left(\frac{n}{V} - \frac{p}{RT}\right)d\left(\frac{V}{n}\right) - \frac{\bar{E} - \bar{E}_\infty}{nRT^2}\,dT + \left(Ln\frac{f_2 n_1}{f_1 n_2}\right)dx_2. \quad (34)$$

Enfin, $G - G_\infty$ étant multipliée par un facteur λ si l'on multiplie V, n_1 et n_2 par λ, on peut appliquer à (33) le raisonnement du § 11, et, par analogie avec (21) :

$$G - G_\infty = n\left(1 - \frac{pV}{nRT}\right) + n_1 Ln\frac{f_1 V}{n_1 RT} + n_2 Ln\frac{f_2 V}{n_2 RT}. \quad (35)$$

16. Variables titre-densité. — Les graphiques V*a*, *b*, *c* (§ 8) donnent *u* pour 1 mole du mélange, en fonction de la densité (n/V) et du titre x_2. Pour appliquer (31) il faut donc évaluer la dérivée partielle $(\partial/\partial n_1)$ à volume constant, à l'aide des *dérivées partielles par rapport aux variables : titre* $x_2 = \frac{n_2}{n}$ *et densité* $\frac{n}{V}$. Si dT, dV, dn_2 sont nuls :

$$d\frac{n}{V} = \frac{1}{V}dn = \frac{1}{V}dn_1 ; \qquad dx_2 = -\frac{n_2}{n}\frac{dn}{n} = -x_2\frac{dn}{n}$$

donc :

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_1}\right)_{dV=0} = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{V}\right)} - \frac{x_2}{n}\frac{\partial}{\partial x_2} \quad (36)$$

$G - G_\infty$ étant donnée par (24) :

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\left(n\frac{G-G_\infty}{n}\right) = \frac{G-G_\infty}{n} + n\frac{\partial}{\partial n_1}\frac{G-G_\infty}{n} = -\left(1+n\frac{\partial}{\partial n_1}\right)\int^{\frac{n}{V}} \frac{u}{n}\, d\left(\frac{n}{V}\right) \quad (37)$$

et :

$$\frac{\partial}{\partial \frac{n}{V}}\int_0^{\frac{n}{V}} \frac{u}{n}\, d\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{u}{n} \qquad \frac{\partial}{\partial x_2}\int_0^{\frac{n}{V}} \frac{u}{n}\, d\left(\frac{n}{V}\right) = \int_0^{\frac{n}{V}} \left(\frac{\partial \frac{u}{n}}{\partial x_2}\right) d\left(\frac{n}{V}\right)$$

(36) donne :

$$n\left(\frac{\partial}{\partial n_1}\right)_{dV=0}\int_0^{\frac{n}{V}} \frac{u}{n}\, d\,\frac{n}{V} = \frac{u}{V} - x_2\int_0^{\frac{n}{V}} \left(\frac{\partial \frac{u}{n}}{\partial x_2}\right) d\left(\frac{n}{V}\right)$$

et portons ceci dans (37) il vient :

$$\frac{\partial}{\partial n_1}(G-G_\infty) = \left(\frac{pV}{nRT} - 1\right) - \int_0^{\frac{n}{V}} \left[\frac{u}{n} - x_2\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{u}{n}\right)\right] d\left(\frac{n}{V}\right).$$

D'où *les formules de Gillespie* (variables température, densité, titre) : (31) s'écrivent :

$$\left\{\begin{array}{l} f_1 = RT\,\frac{n_1}{V}\exp\left[\frac{pV}{nRT} - 1 - \int_0^{\frac{1}{V}} \left(u - x_2\frac{\partial u}{\partial x_2}\right) d\,\frac{1}{V}\right] \\ f_2 = RT\,\frac{n_2}{V}\exp\left[\frac{pV}{nRT} - 1 - \int_0^{\frac{1}{V}} \left(u + x_1\frac{\partial u}{\partial x_2}\right) d\,\frac{1}{V}\right] \end{array}\right\} \quad (38)$$

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{n_2}{n_1}\exp - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\,\frac{1}{V} \quad (39)$$

$\frac{\partial u}{\partial x_2}$ étant la *dérivée partielle du métavolume à densité* $\left(\frac{n}{V}\right)$ *constante.*

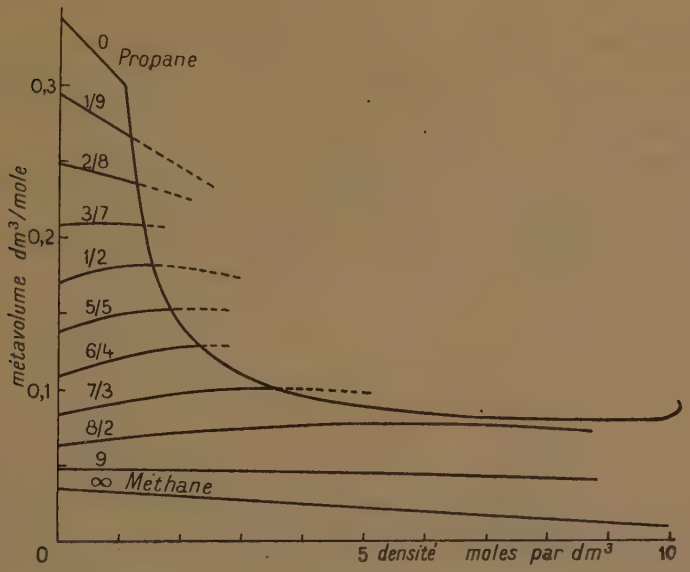
17. Exploitation graphique des formules de Gillespie. Isodynes. — Connaissant $\left(\frac{\partial u}{\partial x_2}\right)$ (§ 9) nous pouvons calculer les variations de (f_2/f_1) par la troisième formule (39) pour un mélange binaire de titre donné.

Poursuivons l'hypothèse des états intermédiaires entre gaz et liquide de Van der Waals : si l'on connaît le métavolume de ces états intermédiaires, l'intégrale :

$$\int_0^{\frac{1}{V}} \left(\frac{\partial u}{\partial x_2}\right) d\,\frac{1}{V}$$

aura une signification pour les états liquides (f_2/f_1) sera calculable pour les mélanges liquides comme pour les gaz.

Appelons *isodynes* des états, de titres généralement différents, mais *de même rapport* (f_2/f_1). *Deux phases en équilibre vrai sont isodynes* (§ 48).



Graphique IX. — Isodynes $f_2/f_1 =$ constante, pour les mélanges propane-méthane à 55° C.

Le graphique IX représente les isothermes isodynes pour les mélanges méthane-propane d'après les valeurs de $\frac{\partial u}{\partial x_2}$ calculées au § 9.

CHAPITRE IV

Expression statistique des fonctions thermodynamiques.

18. Point de vue de la mécanique ondulatoire. — La mécanique classique voit des trajectoires de points matériels, doués à chaque instant d'une position, d'un vecteur quantité de mouvement (produit masse × vitesse) et d'une énergie.

La mécanique ondulatoire voit dans le mouvement d'un corpuscule, un phénomène répandu dans tout l'espace accessible, et n'ac-

corde à sa localisation qu'une probabilité. Le phénomène est ondulatoire, c'est-à-dire doué d'amplitude et de phase, donc défini en chaque point par une fonction complexe (imaginaire) ayant module et argument; la probabilité de localisation est proportionnelle au carré du module ; la phase permet les interférences.

En milieu homogène, la propagation de cette fonction obéit aux lois de l'optique géométrique : les normales aux surfaces d'égale phase sont des droites, les rayons ou trajectoires : nous retrouvons un mobile classique qui n'est soumis à aucune force.

En milieu d'indice lentement variable, l'optique nous apprend que les rayons s'incurvent : les trajectoires se courbent, le mobile est soumis à des forces.

Un milieu d'indice rapidement variable se rencontre, par exemple, en optique, dans le dioptre, surface de séparation de deux milieux

Fig. 4.

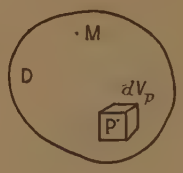


Fig. 5.

homogènes (fig. 4). Sur une telle surface, non seulement le rayon se réfracte, mais il se réfléchit. Il y a donc pour le corpuscule incident une probabilité de traverser le dioptre, avec déviation, mais aussi une probabilité de rebondir. La notion d'une trajectoire unique, déterminée, ne peut plus s'appliquer. Ainsi, dans les champs très intenses, comme ceux qui entourent le noyau d'un atome, la mécanique des trajectoires n'aura plus aucune signification.

19 Principe de la quantification. — Le système étudié sera supposé soumis à une énergie potentielle W indépendante du temps, et définie pour chacune des dispositions attribuables au système : s'il s'agit d'un corpuscule ponctuel mobile dans un domaine D, W sera une fonction des coordonnées x, y, z d'un point de D ; s'il s'agit de N corpuscules ponctuels, ce sera une fonction des coordonnées $x_1, \ldots, z_N$ des N points de D. Dans ce cas, il est d'usage de considérer W comme une fonction du point M de l'hyperespace à 3N dimensions de coordonnées $x_1, \ldots, z_N$.

Voyons sur un exemple comment l'énergie du système se quantifie. Soit un point matériel mobile dans le domaine tridimensionnel D

(fig. 5) où $W = o$. La fonction complexe Ψ (§ 18) doit satisfaire à l'équation de propagation (1) :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (40)$$

avec $\Psi = o$ aux limites de D ; m est la masse du corpuscule, i le facteur imaginaire ($i^2 = -1$), t le temps, h la constante de quantification de Planck :

$$h = 6{,}6 \times 10^{-27} \text{ C. G. S.}$$

Fixer l'énergie mécanique E *du mobile, c'est attribuer à la fonction* Ψ *une fréquence bien déterminée* $\nu = \left(\frac{E}{h}\right)$; soit :

$$\Psi = \psi(x, y, z) \exp 2\pi i\nu t.$$

L'équation (40) s'écrit alors (t n'y figure plus) :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi = o \qquad (41)$$

avec $\psi = o$ aux limites.

En langage d'électrostatique, ceci exprime que ψ est le potentiel produit par une charge de densité ($2\pi m E\psi/h^2$), la surface de D étant conductrice et reliée au potentiel zéro. Une charge unité en P, et la charge qu'elle appelle par influence sur la surface de D, produisent ensemble en M un potentiel que nous désignerons par G_P^M appelé fonction de Green.

Une charge $\frac{2\pi m}{h^2} E\psi_P dv_P$ dans un petit volume dv_P autour de P produit dans ces conditions en M le potentiel $E \times \frac{2\pi m}{h^2} G_P^M \psi_P dv_P$ et, tenant compte de toutes les charges, dont les potentiels de Green sont additifs, le potentiel en M s'écrit :

$$\psi_M = E \times \frac{2\pi m}{h^2}\iiint_D G_P^M \psi_P dv_P. \qquad (42)$$

Cette équation intégrale (équation de Fredholm) remplace à la fois l'équation aux dérivées partielles (41) et les conditions aux limites $\psi = o$.

Elle n'admet (2) de solution ψ non nulle que pour certaines valeurs de E, appelées *termes spectraux* ; ce sont, en mécanique ondulatoire, les énergies stationnaires du système.

(1) L. de Broglie. *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique.*
(2) Goursat. *Cours d'Analyse*, tome 3.

A toute fonction ψ vérifiant (42) correspond donc un état stationnaire du système ; mais si deux fonctions ψ_1 et ψ_2 satisfont à (42) pour la même valeur de E, il en est de même de $\psi \equiv A\psi_1 + B\psi_2$ (A, B constantes). Ces trois fonctions ne sauraient définir trois états distincts, *seules définissent des états distincts des solutions linéairement indépendantes*, c'est-à-dire dont aucune ne soit une combinaison linéaire des autres.

20. Température et statistique. Prévision des échanges de chaleur. — Les énergies stationnaires ou termes spectraux d'un système forment le plus souvent, une suite discrète et infinie $E_1, \ldots, E_r, \ldots$; à chacune E_r correspond un nombre fini ϖ_r de solutions ψ linéairement indépendantes ; ϖ_r est le *poids statistique* de l'énergie E_r.

Moyennant certaines hypothèses (1) on démontre :

Lorsque le système est en équilibre avec un milieu à température uniforme et constante T (échelle thermodynamique), la *probabilité* de l'énergie E_r est proportionnelle à :

$$\varpi_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \qquad (43)$$

k, constante de Boltzmann ($= 1{,}38 \times 10^{-16}$ C. G. S.).

L'*énergie moyenne* $\overline{E}$ du système est la moyenne des énergies E_r affectées chacune d'un coefficient égal à sa probabilité. Pour un système d'un grand nombre de particules, les énergies franchement différentes de l'énergie moyenne sont très peu probables ; l'*énergie interne* est donc $\overline{E}$.

Nous appliquerons ces théorèmes de la façon suivante : si les forces appliquées au système effectuent un travail $\mathfrak{T}$, l'énergie devient $\overline{E} + \mathfrak{T}$. Mais, dans les nouvelles conditions mécaniques, le système a une nouvelle suite d'énergies $E'_1, \ldots, E'_r, \ldots$ de poids $\varpi'_1, \ldots, \varpi'_r, \ldots$; s'il est entouré d'un milieu à la température T' leurs probabilités sont proportionnelles à $\varpi'_r \exp\left(-\frac{E'_r}{kT'}\right)$; soit $\overline{E}'$ leur moyenne.

Le système, en se mettant en équilibre avec le milieu, recevra la chaleur :

$$Q = \overline{E}' - E - \mathfrak{T} \qquad \text{(unités mécaniques)}.$$

La statistique permet donc de prévoir les échanges de chaleur d'un système et par conséquent toutes les fonctions thermodynamiques : entropie, énergie utilisable, etc...

(1) F. Perrin. *Mécanique statistique quantique.*

21. Fonction de partition. Expression statistique des fonctions thermodynamiques. — Toutes les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent se déduire de la fonction de partition :

$$\left.\begin{aligned} F = \Sigma \varpi_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) = \varpi_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \\ + \ldots + \varpi_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Energie moyenne. — C'est par définition (§ 20) :

$$\bar{E} = \frac{\Sigma \varpi_r E_r \exp(-E_r/kT)}{\Sigma \varpi_r \exp(-E_r/kT)} = \frac{kT^2}{F}\frac{\partial F}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial Ln F}{\partial T} \quad (45)$$

$(\partial F/\partial T)$ étant la dérivée de F par rapport à T *lorsque les conditions mécaniques imposées au système sont constantes.*

Donc (S, entropie ; $\bar{E} - TS$, énergie utilisable) :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\bar{E} - TS}{kT}\right) = -\frac{\bar{E}}{kT^2} = \frac{\partial}{\partial T}(-Ln F)$$

et en intégrant :

$$\frac{\bar{E} - TS}{kT} = -Ln F + \varphi$$

φ étant une fonction des conditions mécaniques imposées au système, mais indépendante de T.

Energie utilisable. — Modifions maintenant les conditions mécaniques imposées au système, puis laissons-le se remettre en équilibre avec le thermostat T. Les fonctions caractéristiques ψ vont être modifiées ainsi que leurs énergies. Si le système était initialement dans un état stationnaire d'énergie E_r, soit E'_r sa nouvelle énergie, il faut pour cela fournir le travail :

$$\mathfrak{C} = E'_r - E_r.$$

Mais si nous ne savons observer que des propriétés moyennes du système, le travail mesuré à notre échelle sera une moyenne des $(E'_r = E_r)$. Dans cette moyenne, il faudra tenir compte des *probabilités des états initiaux :* le travail moyen sera :

$$\bar{\mathfrak{C}} = \frac{\Sigma(E'_r - E_r)\exp(-E_r/kT)}{\Sigma \exp(-E_r/kT)}$$

les Σ étendues à tous les états initiaux.

Nous supposerons que dans cette modification continue des conditions mécaniques du système, chacun des ϖ_r états d'énergie E_r se modifie continûment et qu'il lui correspond une valeur E'_r bien déter-

minée (1) ; que l'on obtient ainsi tous les états stationnaires possibles dans les conditions finales (Principe d'Ehrenfest (2). Alors :

$$F = \Sigma \exp(-E_r/kT) \qquad \text{devient} \qquad F' = \Sigma \exp(-E'_r/kT)$$

et si la variation est infiniment petite :

$$F' - F = \Sigma - \frac{E'_r - E_r}{kT} \exp - \frac{E_r}{kT}$$

donc :

$$\bar{\omega} = -kT \frac{F' - F}{F} = -kT d\mathrm{Ln}F.$$

Dans cette expérience monotherme, $\bar{\omega}$ égale la variation d'énergie utilisable $\bar{E} - TS$, donc :

$$d \frac{\bar{E} - TS}{kT} = -d\mathrm{Ln}F$$

$$\frac{\bar{E} - TS}{kT} = -\mathrm{Ln}F + \varphi,$$

φ indépendante de la température, est indépendante même des conditions mécaniques imposées au système. Elle ne peut plus dépendre que de la composition chimique du système ; pour un corps simple, nous pouvons poser $\varphi = 0$. Nous verrons qu'il en est de même pour un corps composé [Principe de Nernst] (§ 28) :

Donc :

$$\boxed{\frac{\bar{E} - TS}{kT} = -\mathrm{Ln}F} \qquad (46)$$

Entropie. — D'après les relations précédentes :

$$\frac{S}{k} = \frac{\bar{E}}{kT} - \frac{\bar{E} - TS}{kT} = T \frac{\partial \mathrm{Ln}F}{\partial T} + \mathrm{Ln}F = \frac{\partial}{\partial T}(T\mathrm{Ln}F).$$

La statistique sait donc exprimer toutes les fonctions thermodynamiques.

(1) A ϖ_r états de même énergie peuvent correspondre ϖ_r états d'énergies voisines, égales ou non, comme il arrive pour les termes spectraux d'atomes dans l'effet Zeeman. Chacun donne un terme dans la somme F'.

(2) F. Perrin. *Op. cit.*, 108.

CHAPITRE V

Statistique des gaz parfaits.

22. Continuité des fonctions caractéristiques d'une équation intégrale. — Pour un point matériel dépendant d'une énergie potentielle $W(x, y, z)$ les équations (40) (41) (42) deviennent (L. de Broglie. *Op. cit.*) :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+W(x, y, z)\times\Psi=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (47)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E-W(x, y, z)]\psi=0 \quad (48)$$

$$\psi_M=\frac{2\pi m}{h^2}\int\int\int_D G_P^M\times(E-W_P)\psi_P dv_P. \quad (49)$$

Nous admettons que lorsque la fonction $W(x, y, z, \lambda)$ dépendant du paramètre λ, varie continûment, il en est de même des fonctions caractéristiques ψ et des termes spectraux, donc de la fonction de partition (44) et des fonctions thermodynamiques.

En particulier, si $W\to 0$, ces fonctions tendent vers celles de l'équation (42).

Supposons maintenant que $W=W_1(x, y, z, \lambda)+W_2(x, y, z, \lambda)$, W_1 variant avec λ d'une façon *uniformément continue* dans tout le domaine D, et W_2 étant partout nulle, *sauf dans une petite partie de* D, *partie dont le volume tend vers zéro.* Dans ces conditions, les fonctions caractéristiques ψ deviennent-elles à la limite celles de l'équation :

$$\psi_M=\frac{2\pi m}{h^2}\int\int\int_D G_P^M\times[E-W_1(P)]\psi_P dv_P$$

autrement dit, peut-on négliger le petit domaine où W_2 n'est pas nulle ?

Oui, *à condition que* W_2 *ne puisse pas tendre vers moins l'infini.*

23. Energie potentielle d'interaction de deux molécules. — L'énergie potentielle d'interaction de deux molécules satisfait précisément à cette condition. Elle semble pouvoir tendre vers $+\infty$ (très grandes répulsions aux courtes distances) mais non vers $-\infty$.

Nous prenons pour zéro l'énergie d'interaction à distance infinie.

24. Fluide de molécules ponctuelles. — La mécanique classique décrit l'évolution d'un fluide de N points matériels dans un volume D,

par la trajectoire d'un point $x_1, \ldots, z_N$ de l'espace à 3N dimensions (§ 19) ; la mécanique ondulatoire voit dans cette évolution un phénomène répandu dans tout cet hyperespace et obéissant à l'équation de propagation :

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left[\frac{1}{2m_1}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2}+\ldots+\frac{1}{2m_N}\frac{\partial^2\Psi}{\partial z_N^2}\right]+W(x_1,\ldots,z_N)\Psi=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

ou, s'il s'agit d'une onde stationnaire, $\Psi=\psi(x_1,\ldots,z_N)\exp 2\pi i\nu t$ de fréquence bien définie $\nu=(E/h)$:

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^1}+\ldots+\frac{1}{m_N}\frac{\partial^2\psi}{\partial z_N^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-W)\psi=0.$$

25. Gaz dont le volume augmente indéfiniment. Etat parfait. — Lorsque le volume offert au gaz augmente indéfiniment, l'énergie potentielle d'interaction des molécules deux à deux tend uniformément vers zéro dans *presque tout* l'hypervolume accessible au point $(x_1, \ldots, z_N)$. L'hypervolume où W ne tend pas vers zéro est infiniment petit *par rapport* à l'hypervolume total accessible ; de plus (§ 23) W peut tendre vers $+\infty$ *mais non vers* $-\infty$; il est donc légitime (§ 22) de négliger ce petit domaine et d'écrire l'équation du gaz, à la limite :

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\ldots+\frac{1}{m_N}\frac{\partial^2\psi}{\partial z_N^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}E\psi=0. \qquad (51)$$

Autrement dit, nous considérons le gaz comme *sans interactions entre molécules*, ce que nous appelons un *gaz parfait*.

On dit qu'un gaz est parfait si ses propriétés mesurables se confondent avec celles d'un ensemble de molécules entièrement indépendantes les unes des autres.

Il en est bien ainsi lorsque le volume du récipient augmente indéfiniment : l'*état parfait sera donc la première approximation du gaz réel sous grand volume.*

26. Mélange gazeux parfait. — De cette indépendance résultent immédiatement les propriétés des mélanges gazeux parfaits, c'est-à-dire, pratiquement, des mélanges gazeux sous grand volume.

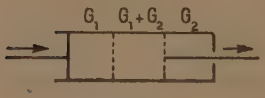


Fig. 6.

Chaque gaz se comporte dans le volume total comme s'il était seul ; il possède son énergie moyenne, sa pression, sa fugacité.

On peut imaginer (fig. 6) un dispositif de pistons semi-perméables réalisant le mélange par un processus isotherme, réversible et sans travail : donc sans variation d'énergie utilisable.

L'énergie utilisable égale la somme de chacune des énergies utilisables des gaz purs à la même température sous un volume égal à celui du mélange.

27. Fonction de partition pour un mélange de gaz parfaits. — Soit N' molécules de masse m' et N'' de masse m'', l'équation (51) s'écrit :

$$\frac{1}{m'}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1'^2}+\ldots+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_{N'}'^2}\right)+\frac{1}{m''}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1''^2}+\ldots+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_{N''}''^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h^2}E\psi=0.$$

Elle sera vérifiée par :

$$\psi=\psi'(x_1', \ldots; z_{N'}')\times\psi''(x_1'', \ldots, z_{N''}'') \qquad \text{si} \qquad E=E'+E''$$

et :

$$\begin{cases} \frac{1}{m'}\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x_1'^2}+\ldots+\frac{\partial^2\psi'}{\partial z_{N'}'^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h^2}E'\psi'=0 \\ \frac{1}{m''}\left(\frac{\partial^2\psi''}{\partial x_1''^2}+\ldots+\frac{\partial^2\psi''}{\partial z_{N''}''^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h^2}E''\psi''=0. \end{cases}$$

On obtient donc un état ψ du mélange en associant un état ψ' d'un gaz à un état ψ'' de l'autre gaz; nous admettrons que l'on obtient ainsi tous les états stationnaires du mélange.

La fonction de partition :

$$F=\Sigma\exp-\frac{E}{kT}=\Sigma\exp-\frac{E'+E''}{kT}$$

étendue à tous les états du mélange s'identifie donc au produit :

$$F'\times F''=\left(\Sigma\exp-\frac{E'}{kT}\right)\times\Sigma\left(\exp-\frac{E''}{kT}\right)$$

des sommes étendues à tous les états des gaz constituants.

La fonction de partition d'un mélange gazeux parfait est le produit des fonctions de partition des constituants.

Donc $L nF=L nF'+L nF''$: si, pour des gaz purs (éq. 46) :

$$-kTL nF'=\bar{E}'-TS' ; \qquad -kTL nF''=\bar{E}''-TS''$$

pour le mélange :

$$-kTL nF=\bar{E}-TS.$$

28. Principe de Nernst. — Pour un système quelconque, nous avons établi (§ 21) :

$$\frac{\bar{E}-TS}{kT}=-L nF+\varphi$$

φ ne dépendant que de la constitution chimique du système (constante chimique) et pouvant être prise égale à zéro pour les corps simples, et leurs mélanges (§ 27).

Portons le système à une température telle que toutes ses molécules soient dissociées en atomes simples, et sous un volume grand. Nous avons un mélange de gaz parfaits simples : donc $\varphi = 0$, et *pour tous les corps :*

$$\bar{E} - TS = -kTL nF. \qquad (52)$$

Il n'y a donc plus de constantes chimiques.

Mais l'*emploi de ce principe suppose que l'on sache calculer les variations de la fonction de partition lorsque, dans un système, se font ou se dissocient des molécules polyatomiques.*

29. Fonction de partition d'un gaz parfait pur (statistique classique) (1). — Considérons un gaz pur comme le mélange de N molécules identiques : son énergie utilisable sera N fois celle d'une molécule dans un volume égal au volume total.

Pour obtenir aisément la fonction de partition d'une molécule, supposons le récipient cubique, d'arête a [$V = a^3$] : les coordonnées x, y, z de la molécule seront assujetties, *indépendamment* l'une de l'autre, à rester comprises entre 0 et a ; la fonction de partition sera le produit des fonctions de partition de chaque coordonnée.

L'équation d'onde d'une coordonnée :

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \psi_x = 0 ; \qquad \psi_x(0) = \psi_x(a) = 0$$

admet pour solutions :

$$\psi_x = \sin r\pi \frac{x}{a} \ (r \text{ entier}) ; \qquad E_{xr} = \frac{r^2 h^2}{8ma^2} .$$

La fonction de partition d'une coordonnée est donc :

$$F_x = \sum_{r=1}^{\infty} \exp - \frac{r^2 h^2}{8ma^2 kT} .$$

Si M désigne la masse moléculaire (M/m = nombre d'Avogadro) :

$$\frac{h^2}{8ma^2 kT} \neq \frac{24.10^{-15}}{Ma^2 T} .$$

(1) Les statistiques nouvelles imposent à la fonction ψ d'un ensemble, d'être invariante (Bose) ou changée en $-\psi$ (Fermi) quand on permute les coordonnées de 2 corpuscules identiques. La fonction de partition n'est plus le produit de celles des corpuscules. Mais, sauf pour le gaz d'électrons, la différence est très faible (E. Darmois. *L'électron*, 69-70).

Sauf pour des récipients très petits (environ 10^{-3} cm. d'arête) il sera légitime de confondre F_x avec :

$$\int_0^\infty \exp \frac{-r^2h^2}{8ma^2kT}\, dr = \frac{a}{h}\sqrt{2\pi mkT}.$$

Pour une molécule dans un récipient tridimensionnel, la fonction de partition sera :

$$(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}$$

et pour N molécules :

$$F = \left[(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}\right]^N. \qquad (53)$$

D'où $(\bar{E} - TS = -kTLnF)$:

$$p = -\frac{\partial}{\partial V}(\bar{E} - TS) = \frac{NkT}{V}$$

$$\bar{E} = kT^2\frac{\partial LnF}{\partial T} = \frac{3NkT}{2}$$

résultats classiques pour les gaz parfaits monoatomiques.

CHAPITRE VI

Statistique de Gibbs. Application aux gaz presque parfaits.

30. Passage de la statistique quantique à celle de Gibbs pour un gaz parfait. — Au § 29, la fonction de partition d'une coordonnée, exprimée par la *série :*

$$F_x = \sum_{r=1}^{\infty} \exp(-E_r/kT) = \sum \exp(-r^2h^2/8ma^2kT)$$

s'est montrée pratiquement égale à l'*intégrale :*

$$\int_0^\infty dr \exp -\frac{r^2h^2}{8ma^2kT} = \frac{a}{h}\sqrt{2\pi mkT}.$$

Cet artifice de calcul peut s'interpréter par un passage à la statistique classique de Gibbs.

Soit p le moment conjugué de la coordonnée x du point matériel

étudié, mobile sur le segment $0 < x < a$. Puisqu'il n'y a pas d'énergie potentielle, l'énergie classique est :

$$E_{class} = \frac{1}{2m} p^2.$$

Pour $E_r = \frac{r^2 h^2}{8ma^2}$, la condition :

$$E_{r-1} < E_{class} < E_r$$

s'écrit :

$$(r-1)\frac{h}{2a} < |p| < r\frac{h}{2a}.$$

Le point de coordonnées (x, p) satisfaisant à cette double inégalité engendre, dans le plan (fig. 7), deux rectangles d'aire totale h.

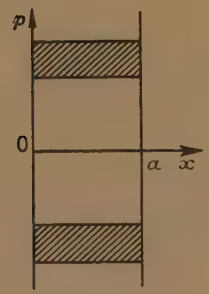


Fig. 7.

L'intégrale qui remplace F est donc :

$$\int \frac{dxdp}{h} \exp \frac{-E_{class}}{kT}$$

étendue à toute la partie accessible du plan (x, p).

Le cas d'un gaz de N molécules se traiterait dans un espace à 6N dimensions, les coordonnées cartésiennes des molécules et leurs moments conjugués. L'élément d'*extension* $dx_1 dp_{x_1} \ldots dz_N dp_{z_N}$ est invariant quand on passe à tout autre système de coordonnées (cartésiennes ou non) *associées à leurs moments conjugués.*

31. Variation des termes spectraux due à une variation de la fonction énergie potentielle. — A chaque terme spectral E_r correspond une fonction caractéristique ψ_x (que nous supposerons unique) satisfaisant à (49) soit :

$$\psi_x = \int_D G_s^x (E_r - W_s)\psi_s ds,$$

G_s^x étant, à un facteur constant près, la fonction de Green pour deux valeurs x, s du domaine D à une (1) dimension :

$$0 < x < a.$$

Si la fonction $W(x)$ devient $W(x) + \delta W(x)$, le terme spectral E_r variera de δE_r et la fonction ψ deviendra :

$$\psi_x + \delta\psi_x = \int_D G_s^x (E_r + \delta E_r - W_s - \delta W_s)(\psi_s + \delta\psi_s) ds.$$

(1) Même raisonnement quel que soit le nombre de dimensions.

Par différence :

$$\delta\psi_x - \int_D G_s^x(E_r - W_s)\delta\psi_s ds = \int_D G_s^x(\delta E_r - \delta W_s)(\psi_s + \delta\psi_s)ds$$

soit f_x.

C'est une *équation de Fredholm à second membre* ; E_r étant une valeur caractéristique, elle n'a de solution (1) que si le second membre f_x est *orthogonal* à la fonction caractéristique $\varphi_x = (E_r - W_x)\psi_x$ de l'équation associée. L'orthogonalité s'écrit :

$$\begin{aligned} 0 = \int_D f_x \varphi_x dx &= \int_D dx(E_r - W_x)\psi_x \int_D G_s^x(\delta E_r - \delta W)(\psi_s + \delta\psi_s)ds \\ &= \int_D (\delta E_r - \delta W_s)(\psi_s + \delta\psi_s)ds \int_D G_s^x(E_r - W_x)\psi_x dx \\ &= \int_D (\delta E_r - \delta W_s)(\psi_s + \delta\psi_s)\psi_s ds. \end{aligned}$$

Si δW_s est un infiniment petit, au second ordre près :

$$\int_D (\delta E_r - \delta W_s)(\psi_s)^2 ds = 0 \qquad (54)$$

ou :

$$\delta E_r = \frac{\int_D W(s)\psi_r^2(s)ds}{\int_D \psi_r^2(s)ds}.$$

Si la probabilité de localisation est proportionnelle (§ 18) à $\psi_r^2(s)as$, ceci s'interprète : *La variation d'un terme spectral égale la variation probable d'énergie potentielle.*

32. Variation de l'extension d'espace coordonnées-moments (2). — Avec une énergie potentielle W_x, l'énergie classique est :

$$E_{class} = \frac{1}{2m} p^2 + W_x.$$

La condition $E_{class} < E_r$ s'écrit :

$$| p | < \sqrt{2m(E_r - W_x)}.$$

Elle sera satisfaite dans un domaine hachuré (fig. 8) du plan (x, p).

(1) GOURSAT. *Cours d'Analyse*, 3.

(2) Pour plusieurs dimensions, voir F. PERRIN. *Mécanique Statistique quantique*, § 23.

Si W_x et E_r varient de δW_x (fonction de x) et de δE_r l'aire de ce domaine varie de :

$$\delta A_r = 2\int_0^a dx.\,\delta\sqrt{2m(E_r - W_x)} = \sqrt{2m}\int^a dx\,\frac{\delta E_r - \delta W_x}{\sqrt{E_r - W_x}}. \qquad (55)$$

33. Statistique de Gibbs. — Une solution approchée de l'équation d'onde (1) est :

$$\psi_x = (E_r - W_x)^{-\left(\frac{1}{4}\right)} \sin\theta(x),$$

$\theta(x)$ étant une fonction rapidement croissante de x dès que r est assez grand. Dans les intégrales (54) on pourra négliger les variations rapides de $\sin^2\theta(x)$ et le remplacer par sa valeur moyenne $\frac{1}{2}$, dès lors (54) s'écrit :

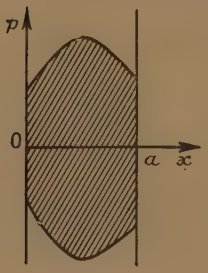


Fig. 8.

$$O = \int_0^a (\delta E_r - \delta W_x)\psi_x^2 dx = \frac{1}{2}\int_0^a \frac{\delta E_r - \delta W_x}{\sqrt{E_r - W_x}}\,dx$$

et δA_r (55) est nulle : l'aire A_r (fig. 8) reste constante quand la fonction potentielle se modifie : elle est donc la même que pour un potentiel nul, soit (§ 3o) $A_r = rh$.

Si de plus E_{r-1} est voisine de E_r, alors $\exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)$ sera assimilable à :

$$\int_{(E_{r-1}<E_{class}<E_r)} \frac{dxdp}{h}\exp -\frac{E_{class}}{kT}$$

et la fonction de partition $\Sigma \exp(-E_r/kT)$ *sera assimilable à :*

$$F = \int \frac{dxdp}{h}\exp -\frac{E_{class}}{kT}$$

étendue à tout le domaine ($O < x < a$, $-\infty < p < +\infty$).

Pour 3N coordonnées (1) nous admettrons :

$$F = \int \frac{dx_1 \ldots dp_{3N}}{h^{3N}}\exp -\frac{E_{class}}{kT}. \qquad (56)$$

Mais puisque $E_{class} = \frac{1}{2m}p^2 + W$:

$$F = \frac{1}{h}\int dx \exp -\frac{W}{kT}\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp -\frac{p^2}{2mkT} = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\int dx \exp -\frac{W}{kT}$$

(1) F. Perrin. *Loc. cit.*

et pour N molécules (statistique classique) :

$$F = \left[\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\right]^{3N} \int dx_1 \ldots dz_N \exp -\frac{W}{kT}. \qquad (57)$$

L'énergie utilisable (52) étant $-kTL_nF$, (57) donne toutes les propriétés thermodynamiques d'un système dont l'énergie potentielle est connue, si toutefois les approximations faites sont légitimes.

34. Application à un gaz pur monoatomique. Second coefficient du viriel. — Supposons qu'au delà d'une distance R, l'interaction de deux molécules devienne insignifiante. Nous dirons que deux molécules « se rencontrent » si leur distance est inférieure à R.

Lorsque le volume V, offert à un gaz de N molécules de coordonnées $x_1, \ldots, z_N$, tend vers l'infini, l'hypervolume accessible au point $x_1, \ldots, z_N$ croît comme V^N mais la fraction de cet hypervolume qui correspond aux rencontres devient relativement petite. Nous l'avons négligée au chapitre précédent, mais nous la considérerons ici. Nous négligerons toutefois l'hypervolume qui correspond soit à des rencontres de trois molécules, soit à plusieurs rencontres simultanées de deux molécules. Ecrivons (57) :

$$F = \left[\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\right]^{3N} \times \left[V^N - \int_V \left(1 - \exp -\frac{W}{kT}\right) dx_1 \ldots dz_N\right]$$

où l'intégrand $[1 - \exp(-W/kT)]dx_1 \ldots dz_N$ est nul sauf lors des rencontres.

Soient M_i et M_j deux molécules données ; l'hypercylindre :

$$r < M_iM_j < r + dr$$

a pour hypervolume $V^{N-1} \times 4\pi r^2 dr$. Nous admettons que W y est constant et égal *à l'énergie d'interaction* W(r) *de deux molécules à la distance* r, puisque nous ne considérons pas les rencontres de trois molécules, ni de couples simultanés.

La contribution à $\int_V (1 - \exp - W/kT)dx_1 \ldots dz_N$ est donc :

$$V^{N-1}\left(1 - \exp -\frac{W(r)}{kT}\right)4\pi r^2 dr.$$

L'hypercylindre $0 < M_iM_j < R$ donne :

$$V^{N-1}\int_0^R \left(1 - \exp \frac{-W(r)}{kT}\right)4\pi r^2 dr \# 4\pi V^{N-1}\int_0^\infty \left(1 - \exp \frac{-W(r)}{kT}\right)r^2 dr.$$

Il y a $\frac{N(N-1)}{2} \# \frac{N^2}{2}$ hypercylindres identiques, en prenant pour M_iM_j

tous les couples possibles de molécules ; les parties communes à ces hypercylindres sont négligeables. Donc :

$$F = \left[\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\right]^{3N} V^N \left[1 - \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W(r)}{kT}\right) r^2 dr\right]. \quad (58)$$

On en tire :

$$p = kT\frac{\partial \mathrm{L}n F}{\partial V} = \frac{NkT}{V}\left[1 + \frac{2\pi N}{V}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W(r)}{kT}\right) r^2 dr\right].$$

Le second coefficient (§ 2) est (soit $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro) :

$$B(T) = -2\pi\mathcal{N}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W(r)}{kT}\right) r^2 dr. \quad (59)$$

35. Mélange de deux gaz monoatomiques : second coefficient du viriel. — Soit, dans le volume V_0, N_1 molécules de gaz β_1 et N_2 molécules de gaz β_2, et soit :

$W_1(r)$ l'énergie d'interaction de 2 molécules du gaz β_1 à la distance r.

$W_2(r)$ l'énergie d'interaction de 2 molécules du gaz β_2 à la distance r.

$W_{12}(r)$ l'énergie d'interaction d'une molécule de β_1 avec une de β_2 à la distance r.

Il y a $\frac{N_1(N_1-1)}{2}$ soit $\frac{N_1^2}{2}$ couples de molécules $\beta_1\beta_1$; $\frac{N_2^2}{2}$ couples $\beta_2\beta_2$; N_1N_2 couples $\beta_1\beta_2$, le calcul précédent donne :

$$F = \left[\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\right]^{3(N_1+N_2)} V^{(N_1+N_2)}\left[1 - \frac{2\pi N_1^2}{V}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_1(r)}{kT}\right) r^2 dr \right.$$
$$\left. - \frac{2\pi N_2^2}{V}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_2(r)}{kT}\right) r^2 dr - \frac{4\pi N_1 N_2}{V}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_{12}(r)}{kT}\right) r^2 dr\right]$$

d'où :

$$p = kT\frac{\partial \mathrm{L}n F}{\partial V} = (N_1 + N_2)\frac{kT}{V} + \frac{2\pi N_1^2}{V^2}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_1(r)}{kT}\right) r^2 dr$$
$$+ \frac{2\pi N_2^2}{V^2}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_2(r)}{kT}\right) r^2 dr + \frac{4\pi N_1 N_2}{V^2}\int_0^\infty \left(1 - \exp\frac{-W_{12}(r)}{kT}\right) r^2 dr$$
$$p = (N_1 + N_2)\frac{kT}{V}\left[1 - \frac{N_1 + N_2}{2\mathcal{N}V} B(T)\right]$$

où :

$$B(T) = B_1 x_1^2 + B_2 x_2^2 + 2B_{12} x_1 x_2 \quad (60)$$

$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$; $x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$, titres molaires, et :

$$B_1(T) = -2\pi\mathfrak{N}\int_0^\infty \left(1 - \exp -\frac{W_1(r)}{kT}\right) r^2 dr$$

$$B_2(T) = -2\pi\mathfrak{N}\int_0^\infty \left(1 - \exp -\frac{W_2(r)}{kT}\right) r^2 dr$$

seconds coefficients des constituants purs et ($\mathfrak{N}$, nombre d'Avogadro) :

$$B_{12}(T) = -2\pi\mathfrak{N}\int_0^\infty \left(1 - \exp -\frac{W_{12}(r)}{kT}\right) r^2 dr. \qquad (61)$$

CONCLUSION

Les fonctions thermodynamiques d'un système se déduisent de sa structure mécanique, par l'intermédiaire de la fonction de partition F ; ainsi l'énergie utilisable est (52) :

$$\overline{E} - TS = -kTLnF.$$

Pour calculer l'énergie utilisable d'un fluide (gaz ou liquide) pur ou mélange, ou d'un solide, il faut donc connaître l'énergie potentielle en fonction de la disposition de ses atomes.

Sur cette donnée mécanique fondamentale, nous n'avons encore que des évaluations hypothétiques peu précises.

Mais les fonctions thermodynamiques d'un gaz peuvent aussi se calculer à partir du métavolume :

$$u = V - \frac{pV^2}{NkT}$$

expérimentalement obtenu par une étude de compressibilité. Ainsi pour un gaz de n moles dans un volume V (23) (24) :

$$\frac{\overline{E} - TS}{RT} = -nLn\frac{V}{n} - n\int_0^{\frac{1}{V}} ud\frac{1}{V} + G_\infty,$$

G_∞ étant pour un mélange gazeux de (nx_1) et (nx_2) moles de deux constituants (x_1, x_2 titres molaires, $x_1 + x_2 = 1$) (29) :

$$G_\infty = n[x_1 g_{1\infty} + x_2 g_{2\infty} + x_1 Lnx_1 + x_2 Lnx_2],$$

$g_{1\infty}$ et $g_{2\infty}$ étant des fonctions connues de la température pour chacun des gaz constituants (25).

Mais il existe des méthodes expérimentales plus directes pour

obtenir, dans certaines conditions particulières, notamment les équilibres (cryoscopie, tonométrie), les fonctions thermodynamiques des mélanges.

Leur étude fera l'objet de la première partie de ce travail. La deuxième partie sera consacrée à la démixtion des mélanges fluides en fonction du viriel. La troisième partie, à la miscibilité d'après les forces intermoléculaires.

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES MÉLANGES PAR LES PROCÉDÉS RÉVERSIBLES D'ANALYSE IMMÉDIATE

CHAPITRE PREMIER

La thermodynamique des mélanges se fonde sur les processus réversibles de formation et d'analyse des mélanges.

36. Problème de l'entropie d'un mélange. — Soient deux récipients, l'un contenant de l'eau, l'autre des cristaux de $NaNO_3$, sous même pression p, dans un bain à température uniforme et constante T (fig. 11).

Mélangeons ces deux constituants, sous la pression constante p. Le nitrate se dissout. La solution est d'abord plus froide que le bain : mais celui-ci, lui cédant une quantité de chaleur ΔQ, la réchauffe finalement jusqu'à la température T.

Le système, c'est-à-dire l'ensemble des corps considérés, a subi une transformation ; dans l'état initial, eau et nitrate séparés ; dans l'état final, mélange homogène.

Soit v_i le volume initial, somme des volumes de l'eau et des cristaux ; v_f le volume final du mélange.

$\Delta v = v_f - v_i$ la variation de volume.

Le premier principe de la thermodynamique dit que l'énergie $\Delta\bar{E}$ reçue par le système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Il nous permet d'évaluer cette énergie, si nous avons mesuré la chaleur ΔQ (en unités mécaniques) :

$$\Delta\bar{E} = \Delta Q - p\Delta v.$$

Le second principe nous apprend que le système a subi une variation d'entropie ΔS, dépendant seulement de l'état initial et de l'état final, et que :

$$\Delta S > \left(\frac{\Delta Q}{T}\right)$$

T, température thermodynamique du bain.

Mais c'est seulement dans une transformation réversible que le second principe nous permettrait de calculer ΔS, à partir de mesures énergétiques, par :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

La dissolution du nitrate, dans les conditions de notre expérience, est irréversible : la solution ne saurait se séparer en eau et cristaux dans des conditions infiniment voisines.

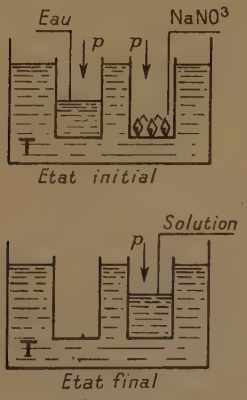


Fig. 11.

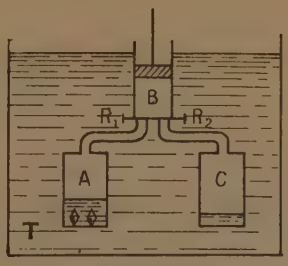


Fig. 12.

La thermodynamique expérimentale se doit de *chiffrer les variations d'entropie* de tout système réel. Pour un mélange, nous saurons le faire si nous pouvons *effectuer le mélange* de manière réversible ou, ce qui revient au même, *en faire l'analyse par un processus réversible.*

37. Exemple d'analyse réversible d'un mélange. Définition de la réversibilité. — Ainsi, nous analyserons la solution de nitrate à l'aide de la machine schématisée (fig. 12). Cette machine absorbe la vapeur d'eau de la solution A (robinet R_1 ouvert), la comprime en B (robinets fermés) jusqu'à la pression où elle se liquéfie en C (R_2 ouvert). Lorsque la solution sera saturée, nous introduirons un petit cristal

pour éviter la sursaturation, puis nous poursuivrons l'opération jusqu'à évaporation totale de la solution en A.

Cette machine peut faire les opérations inverses : évaporer l'eau pure de C (R_2 ouvert) ; la détendre en B (robinets fermés) mais pas trop, pour que, R_1 ouvert, elle forme avec le nitrate en A, une solution. La machine est réversible au sens vulgaire du mot. La thermodynamique exige plus de précision.

En fonctionnant très lentement, la machine présente, à la limite, en C, l'équilibre eau-vapeur ; en A, l'équilibre solution-vapeur, ou l'équilibre solution-cristaux-vapeur. *Ces équilibres sont les mêmes quel que soit le sens* de fonctionnement de la machine : même température, même pression pour un même titre de la solution.

Un processus RÉVERSIBLE *est une suite continue d'états d'équilibre,* LIMITE COMMUNE *de deux transformations inverses.*

L'analyse des mélanges se faisant par cristallisation ou distillation fractionnée, l'analyse réversible sera une suite continue d'équilibres liquide-solide ou liquide-vapeur ; plus généralement, une suite d'équilibres entre phases de composition différente.

Voilà pourquoi la *cryométrie* et la *tonométrie* sont les bases expérimentales de la thermodynamique des mélanges.

CHAPITRE II

Equilibres.

38. Définition générale de l'équilibre. Stabilité. — Formons un système à partir d'un ou plusieurs corps purs β_1, β_2, ..., appelés constituants, en introduisant dans un récipient, préalablement vide, de volume V, n_1 moles (molécules-gramme) de β_1, n_2 moles de β_2, etc... ; les parois sont maintenues à température uniforme et constante T.

Le système atteint, plus ou moins tôt, un équilibre. Un système est dit en *équilibre* s'il ne subit aucune transformation.

Un équilibre est *stable* si des modifications assez petites des conditions (T, V, n_1, n_2, ...) laissent le système dans un état infiniment voisin (même nombre de phases ; masses et composition des phases, pression, indices de réfraction, etc..., aussi voisins qu'on voudra l'exiger des quantités correspondantes dans le premier équilibre).

Voici une condition *nécessaire* de stabilité d'un fluide homogène.

39. Condition mécanique nécessaire de stabilité. — *Un fluide homogène ne pourrait être stable si une petite diminution de volume provoquait une diminution de pression.*

En effet, séparons le fluide en deux parties (fig. 13); à volume total constant, détendons légèrement l'une des parties, c'est-à-dire augmentons son volume. Si la partie détendue exerçait une pression plus forte que l'autre, elle continuerait à se dilater en comprimant l'autre, et le fluide se séparerait en deux phases de densités différentes.

40. Observation de l'équilibre. — *Les équilibres stables sont seuls rigoureusement observables*, car les conditions d'un système (température, densité, concentration des composants) subissent des variations accidentelles ou des fluctuations naturelles qui feraient cesser tout équilibre instable.

Mais *l'évolution d'un système vers un état d'équilibre est parfois très lente. Dans les mélanges*, notamment, la diffusion des constituants demande beaucoup de temps : un brassage est nécessaire pour

Fig. 13.

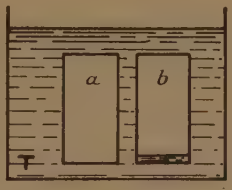


Fig. 14.

réaliser rapidement l'homogénéité de chacune des phases, et provoquer un excellent contact entre phases différentes. Cette nécessité a été mise en évidence par Kuenen dans ses travaux sur la liquéfaction des mélanges, et par M. Y. Doucet dans la réalisation de la cryométrie de précision. Dans un cryostat mal employé, l'équilibre thermique même est souvent illusoire.

Mais l'expérience nous oblige à distinguer plusieurs sortes d'équilibre.

41. Equilibre métastable et équilibre définitif. — Soit, par exemple, une vapeur sursaturée (fig. 14, *a*). Elle est *stable ;* une *petite* diminution de volume provoquera une augmentation de pression.

Mais introduisons, en un point de cette vapeur, une goutte du même corps à l'état liquide, ou certaines poussières, ou faisons apparaître quelques ions par un rayonnement X. Au contact de ces impuretés commence une transformation qui aboutit à un *état final franchement différent de l'état initial :* deux phases, une vapeur et un liquide en équilibre (fig. 14, *b*).

Nous supposons le volume V constant et le récipient dans un bain

à température uniforme et constante. Cette transformation n'a exigé *aucun travail* et le système n'échange de chaleur qu'avec *une seule source*, au sens de Carnot. Nous disons que l'équilibre initial (14, *a*) était *métastable;* l'équilibre final (14, *b*) *définitif*.

Pour faire cesser l'équilibre métastable, il n'a pas suffi de faire varier infiniment peu ses conditions : la goutte liquide introduite présente une densité très différente de celle de la vapeur ; les poussières, les ions étaient entourés de champs électriques considérables. Mais *il a suffi de provoquer ces conditions toutes nouvelles dans un espace très petit*, non certes infiniment petit, mais infiniment plus petit que V.

42. Equilibre vrai, faux équilibre, équilibre apparent. — Soit un système binaire formé de n_1 et n_2 moles des constituants β_1 et β_2 ; dans les conditions T, V, il atteint un équilibre. Si les données T, V, n_1, n_2 suffisent à le définir, c'est un équilibre *vrai*. Sinon, plusieurs cas sont possibles :

a) Il existe, dans les mêmes conditions T, V, n_1, n_2, une infinité d'équilibres, mais où chacune des phases conserve une pression, une densité, un indice de réfraction, etc..., constants : il s'agit encore d'un équilibre vrai.

Exemple : équilibres à trois phases d'un corps pur (points triples) ; équilibres à quatre phases d'un mélange binaire.

b) Ou bien il existera, dans les mêmes conditions T, V, n_1, n_2, deux (ou plusieurs) équilibres possibles, l'un définitif, l'autre (ou les autres) métastable ; mais *nettement distincts* ; chacun est un équilibre *vrai*.

c) Soit, par contre, un mélange hydrogène-oxygène $n_1H_2 + n_2O_2$ à froid : un catalyseur (platine) y provoque la formation de H_2O. Le catalyseur retiré assez tôt pour ne pas provoquer une explosion, le système, à nouveau en équilibre, contient plus ou moins de H_2O selon les conditions de l'action du catalyseur. Les propriétés caractérisant l'état du système ne dépendent plus seulement des données n_1, n_2, T, V mais *aussi de son histoire*, et forment une *suite continue :* ce sont de *faux équilibres*. Une petite quantité de catalyseur suffit à faire évoluer les faux équilibres et parfois à atteindre un équilibre vrai.

Un système en évolution lente (exemple : mélange acide-alcool à froid) paraît en faux équilibre : c'est un *équilibre apparent*.

L'équilibre vrai est exceptionnel dans les états solides (écrouissage, trempe, revenu, hystérésis) ; faux équilibres et équilibres apparents s'observent parfois dans les liquides même purs, comme le soufre fondu [1].

[1] Ils seraient même fréquents avec des corps parfaitement desséchés.

Ils sont fréquents dans les réactions chimiques.

Ces observations, bien connues, nous obligent à préciser les conditions nécessaires à l'interprétation thermodynamique des expériences sur les équilibres.

43. Une suite de faux équilibres n'est pas une transformation réversible. — Duhem a montré qu'un faux équilibre n'est pas la limite commune de deux transformations inverses : elles ont alors pour limites deux équilibres différents. Une suite de faux équilibres n'est pas une transformation réversible et *ne peut pas servir au calcul de l'entropie*, car il est très probable que dans cette transformation :

$$\Delta S \gtrless \frac{\Delta Q}{T}.$$

Faux équilibres et équilibres apparents seront donc désormais exclus de cette étude (1).

CHAPITRE III

Système binaire.

44. Système binaire, ou système à deux constituants indépendants en équilibre vrai. — Nous admettrons que, dans les conditions des expériences, les corps purs β_1 et β_2, constituants du système, ne peuvent se transformer l'un en l'autre (comme l'oxygène O_2 et l'ozone O_3). Qu'aucun d'eux ne peut se dissocier en composants distincts (comme H_2S en H_2 et S) et qu'ils ne peuvent être décomposés l'un par l'autre (comme H_2O est décomposée par CO). Nous dirons alors que β_1 et β_2 sont des constituants indépendants.

Par contre, nous admettrons que chacun d'eux puisse donner naissance à un ou plusieurs *polymères*, comme :

$$2I \rightleftarrows I_2 ; \qquad 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 ; \qquad 2CH_3CO_2H \rightleftarrows (CH_3CO_2H)_2$$

et qu'ils peuvent donner naissance entre eux à une ou plusieurs *combinaisons*, comme :

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

(1) Néanmoins, il sera possible d'étudier des mélanges comme $H_2 + N_2$ ou $H_2 + O_2$, soit à froid, dans des conditions telles qu'il n'y ait aucune réaction possible, soit au contraire à chaud, à une température telle que l'équilibre chimique soit vrai.

ou même comme :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad \text{ou} \qquad 2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

Si le système n'a qu'une phase, nous l'appellerons mélange. Dans les exemples choisis, les polymérisations, combinaisons ou associations de molécules sont certaines ; mais il n'est pas possible de discerner strictement les systèmes où elles existent des systèmes où elles n'existeraient pas. Les uns et les autres doivent être traités sous une même rubrique de *mélanges*, ou, s'il y a plusieurs phases, de *systèmes binaires*.

Sous la réserve que, dans les conditions de l'expérience, ces réactions ne donnent pas lieu à de faux équilibres : au contraire, l'équilibre chimique sera toujours supposé rapidement atteint.

Nous appellerons donc système binaire un système à deux constituants indépendants en équilibre vrai.

45. Polymérisation et masse moléculaire. — Puisque nous admettons la possibilité des polymérisations, il peut y avoir doute sur la masse moléculaire de chacun des constituants.

Par convention, nous choisirons toujours la plus petite de celles qui existent en quantité notable dans le système à la température de l'expérience ; c'est-à-dire celle qui existe pratiquement seule à l'état de gaz sous grand volume molaire : par exemple, aux températures ordinaires :

NO_2 et non N_2O_4 ; H_2O et non $(H_2O)^n$; H_2 et non H.

Dans ces conditions, le métavolume (§ 1) restera fini pour $(1/V)=0$, mais le graphique densité-métavolume présentera une allure très caractéristique.

46. Potentiels chimiques molaires. — Le système étudié étant en équilibre vrai (§ 42), son énergie utilisable $\overline{E} - TS$ ne dépend que des données T, V, n_1, n_2 ; on appelle potentiels chimiques molaires les dérivées partielles :

$$\mu_1 = \frac{\partial}{\partial n_1}(\overline{E} - TS) \qquad \mu_2 = \frac{\partial}{\partial n_2}(\overline{E} - TS)$$

autrement dit [équation (20)] :

$$d(\overline{E} - TS) = -pdv - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2.$$

En thermodynamique expérimentale, les valeurs théoriques (45) et (46) de $\overline{E}$ et de S sont considérées comme inconnues ou mal

connues, seules sont mesurables leurs variations; il y a donc pratiquement, pour chaque corps pur, deux constantes expérimentalement arbitraires, qui figurent dans les expressions de μ_1 et μ_2.

C'est pourquoi l'on préfère utiliser les fugacités (27) (§ 13 et 14) dont les valeurs ne dépendent d'aucune constante arbitraire.

CHAPITRE IV

Réversibilité des échanges d'un constituant entre deux phases.

47. Equilibre stable vrai et réversibilité des échanges. — Soit un système binaire présentant, dans l'équilibre stable vrai ε, deux phases : liquide et vapeur, par exemple :

n_1' moles β_1 et n_2' moles β_2 dans la phase liquide,

n_1'' moles β_1 et n_2'' moles β_2 dans la phase vapeur,

$n_1 = n_1' + n_1''$ moles β_1 et $n_2 = n_2' + n_2''$ en tout dans le volume V à la température T.

Formons un nouveau système ε_1 comprenant, sous le même volume V à la même température T :

phase liquide : $n_1' + dn_1'$ moles β_1 ; n_2' moles β_2,

phase vapeur : $n_1'' - dn_1'$ moles β_1 ; n_2'' moles β_2.

Si ce système n'évolue pas ou évolue vers un état infiniment voisin de ε, il y a faux équilibre (états d'équilibre infiniment voisins de ε dans les mêmes conditions n_1, n_2, T, V).

S'il évolue et atteint un équilibre franchement différent de ε, il y a instabilité. Donc *si l'équilibre est stable et vrai*, le système évolue de ε_1 à ε : si $dn_1' > 0$, il passe dn_1' moles de β_1 du liquide à la vapeur ; si $dn_1' < 0$, il passe $-dn_1'$ moles de β_1 de la vapeur au liquide.

Ces deux transformations inverses ont lieu dans des conditions infiniment voisines.

Dans des conditions infiniment voisines, il y a passage du constituant commun de la vapeur au liquide ou du liquide à la vapeur : nous disons que les échanges d'un constituant commun, entre deux phases en équilibre stable et vrai, sont réversibles.

48. Application des principes de la thermodynamique : égalité des potentiels chimiques d'un constituant commun dans les deux phases. — Lorsqu'il évolue de l'état ε_1 à l'équilibre ε, le système est dans un récipient indéformable et dans un bain monotherme : E — TS ne peut pas augmenter.

Soient μ_1' et μ_1'' les potentiels chimiques de β_1 dans le liquide et la

vapeur : montrons par l'absurde qu'ils ne peuvent être différents. Supposons $\mu_1'' < \mu_1'$ dans l'état ε, cette inégalité reste vraie par continuité dans les états voisins. Dans le retour à l'état ε, l'énergie utilisable du système varie de :

$$d(\bar{E} - TS) = (\mu_1'' - \mu_1')dn_1'.$$

Si nous avons pris $dn_1' < 0$, cette variation est une augmentation, ce qui est absurde.

La réversibilité des échanges d'un constituant entre deux phases exige l'égalité des potentiels chimiques — donc des fugacités — de ce constituant dans les deux phases.

CHAPITRE V

Analyse réversible d'une solution par cristallisation. Fonctions thermodynamiques déduites de la cryoscopie.

49. Analyse d'une solution par cristallisation. — Soit une solution (mélange liquide) de deux constituants β_1, β_2 ne donnant ni solutions solides, ni combinaisons cristallines.

A pression constante, refroidissons-la, en évitant la surfusion. Il apparaîtra des cristaux de l'un des constituants, β_1 par exemple. Continuons à refroidir : ces cristaux se développent, tandis que la température continue à diminuer. A la température d'eutexie, en évitant la surfusion par rapport à β_2, nous obtiendrons par congélation isotherme, un mélange de cristaux ; s'ils ne sont pas trop petits, nous pourrons, par triage, séparer ceux de β_2 de ceux de β_1 et nous aurons réalisé l'analyse immédiate de la solution.

Les conditions de l'expérience peuvent être représentées géométriquement en portant en abscisse le titre molaire x_2 de β_2 dans la phase liquide, en ordonnée la température (fig. 15). Les conditions où la solution est en équilibre avec β_1 cristallisé sont représentées par une courbe AE ; avec β_2 cristallisé, par une courbe EB. Le refroidissement de la solution, sans dépôt, est représenté par un segment MN (x_2 constant) ; pendant le dépôt des cristaux β_1, le point figurant l'expérience décrit l'arc NE ; pendant le dépôt simultané de β_1 et β_2, il reste en E.

50. Synthèse inverse. Réversibilité. — Les opérations inverses sont possibles : mettons en présence n_1 moles de β_1, à l'état cristallisé pur, et n_2 moles de β_2, cristallisé pur, à une température inférieure à la température d'eutexie. Chauffons lentement : il y a d'abord, à la tem-

pérature constante d'eutexie, formation du liquide dont le titre est l'abscisse de E, jusqu'à ce que l'un des corps purs, β_2 par exemple, soit épuisé. Alors la température s'élève progressivement, pendant que les autres cristaux, β_1, finissent de se dissoudre : le point figuratif décrit l'arc EN, puis le segment NM lorsqu'il n'y a plus de cristaux.

Ces opérations sont réversibles au sens thermodynamique, si le système étudié est en équilibre vrai (1). Nous opérerons très lentement, en agitant bien le liquide pour assurer son homogénéité, une température uniforme et un bon contact avec les cristaux : les états successifs sont alors des états d'équilibre et sont les mêmes dans l'analyse et dans la synthèse de la solution.

La variation d'entropie dans la synthèse du mélange est donc égale,

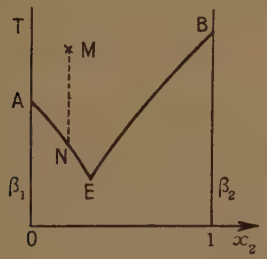


Fig. 15.

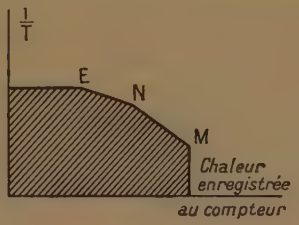


Fig. 16.

non supérieure, à $\int \frac{dQ}{T}$, où dQ est la chaleur fournie au système à chaque température absolue T.

La variation d'énergie $\overline{E}$ est $\Delta Q - p\Delta v$ (§ 36) et la variation de l'*enthalpie* $H = \overline{E} + pv$ est ΔQ. L'énergie, l'enthalpie *et l'entropie de formation* de la solution, à partir des cristaux purs, sont connues.

51. Mesures expérimentales nécessaires. — La chaleur ΔQ nécessaire à cette formation peut être fournie par une résistance électrique munie d'un compteur d'énergie ; les corrections de capacité calorifique du récipient et, si le calorimètre n'est pas adiabatique, d'échanges de chaleur, devront être faites.

Les variations de température sont notées pendant l'expérience : portons en abscisse l'indication Q du compteur électrique, en ordonnée $\left(\frac{1}{T}\right)$: l'aire du diagramme (fig. 16) donne la variation d'entropie.

(1) Les mélanges soufre-chlore présentent de faux équilibres ; leur diagramme de cristallisation n'a pu être établi qu'en présence d'iode, catalyseur (Pascal. *Métalloïdes*, Cours de Sorbonne).

52. Emploi de la cryométrie. — Mais la réalisation d'une telle expérience n'est jamais rigoureusement réversible ; on n'y saisit jamais avec certitude les états d'équilibre.

Au contraire, *la cryométrie observe les états d'équilibre* avec toutes les garanties d'homogénéité du liquide, d'équilibre thermique et de contact entre phases.

L'expérience sera donc scindée en deux :

1° Tracé, par points, de la courbe des équilibres AEB : *cryométrie.*

2° Mesure d'enthalpie en divers points du diagramme : *calorimétrie.*

Cette dernière mesure n'exige pas des opérations réversibles. Pour en déduire l'entropie, il suffira de construire, d'après ces mesures, la figure 16 : soient H_{1E} et H_{2E} les enthalpies molaires des constituants purs solides à la température d'eutexie. Imaginons une expérience de fusion, représentée (fig. 15) par la ligne ENM. Pour chaque point de cette ligne, portons (fig. 16) en ordonnée (1/T), en abscisse $(H - n_1H_{1E} - n_2H_{2E})$.

La calorimétrie ne donne que l'enthalpie d'une solution : la cryométrie complète les données calorimétriques et permet de calculer rigoureusement l'entropie de formation du mélange.

On peut présenter les résultats plus commodément au moyen de la notion d'activité.

53. Activité d'un liquide surfondu par rapport à l'état cristallisé. — Désignons par l'indice supérieur (°) les propriétés d'une mole d'un corps *pur*. La relation de Duhem (22) pour le potentiel chimique d'un corps pur s'écrit :

$$d\left(\frac{\mu^0}{T}\right) = \frac{V^0}{T}\,dp - \frac{H^0}{T^2}\,dT. \tag{81}$$

On appelle activité du liquide surfondu l par rapport au solide s *à la même température absolue* T *et à la même pression :*

$$\frac{a_l}{a_s} = \exp\frac{\mu_l^0 - \mu_s^0}{RT} \tag{82}$$

($R = \mathcal{N}k$ = nombre d'Avogadro × constante de Boltzmann). Donc :

$$d\mathrm{Ln}\left(\frac{a_l}{a_s}\right) = \frac{V_l^0 - V_s^0}{RT}\,dp - \frac{H_l^0 - H_s^0}{RT^2}\,dT. \tag{83}$$

Si l'on opère à pression constante :

$$d\mathrm{Ln}\left(\frac{a_l}{a_s}\right) = -\frac{H_l^0 - H_s^0}{RT^2}\,dT. \tag{84}$$

$H_l^0 - H_s^0$ n'est autre que la chaleur dégagée par la solidification isobare du liquide surfondu à la température T. A la température de fusion, elle est égale à la chaleur de fusion ; aux températures inférieures, on peut calculer ses variations par :

$$\frac{d}{dT}(H_l^0 - H^0) = \frac{d}{dT} H_l^0 - \frac{d}{dT} H_s^0 = C_l^0 - C_s^0 \qquad (85)$$

C désignant une capacité calorifique molaire à pression constante, en unités mécaniques.

54. Activité d'un constituant dans une solution, par rapport à son état pur. — L'activité d'un constituant β_1 dans un mélange se définit *à partir de son potentiel chimique* μ_1 *dans le mélange et de son potentiel chimique* μ_1^0 *dans un état pur à la même température absolue* T *et à la même pression*, par :

$$\frac{a_1}{a_1^0} = \exp \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT}. \qquad (86)$$

Au-dessous de la température de fusion, elle peut se définir par rapport à l'état solide, ou par rapport à l'état liquide surfondu si celui-ci existe :

$$\frac{a_1}{a_{1s}^0} = \exp \frac{\mu_1 - \mu_{1s}^0}{RT} \qquad \frac{a_1}{a_{1l}^0} = \exp \frac{\mu_1 - \mu_{1l}^0}{RT}.$$

Les activités d'un constituant dans deux phases en équilibre vrai sont égales, car les potentiels chimiques sont égaux (§ 48), ainsi que les températures et les pressions.

L'équation de la courbe de congélation AE (fig. 15) — équilibre d'une solution avec des cristaux purs — est donc :

$$a_1 = a_{1s}^0. \qquad \text{Et de même EB :} \qquad a_2 = a_{2s}^0.$$

55. Relation de Duhem exprimée en activités. — Les relations de Duhem (22) pour la solution et pour les constituants purs sont :

$$\begin{cases} n_1 d\frac{\mu_1}{RT} + n_2 d\frac{\mu_2}{RT} = \frac{V}{RT} dp - \frac{H}{RT^2} dT \\ d\frac{\mu_1^0}{RT} = \frac{V_1^0}{RT} dp - \frac{H_1^0}{RT^2} dT \\ d\frac{\mu_2^0}{RT} = \frac{V_2^0}{RT} dp - \frac{H_2^0}{RT} dT. \end{cases}$$

Multiplions la deuxième par $-n_1$ et la troisième par $-n_2$ et ajoutons, il vient :

$$n_1 d\mathrm{Ln}\frac{a_1}{a_1^0} + n_2 d\mathrm{Ln}\frac{a_2}{a_2^0} = \frac{\Delta V_m}{RT} dp - \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT \qquad (87)$$

où $\Delta V_m = V - n_1 V_1^0 - n_2 V_2^0$, variation de volume dans la formation du mélange à partir des états purs, à T et p constantes.

$\Delta H_m = H - n_1 H_1^0 - n_2 H_2^0$, enthalpie de formation du mélange à partir des constituants purs, à T et p.

56. Activités le long de la courbe de cryoscopie. — Le long de la courbe EA (fig. 15), $a_1 = a_{1s}^0$; $dp = 0$; a_2 part de a_2^0 au point E et ses variations sont données par la relation de Duhem (87) en intégrant :

$$\frac{a_2}{a_2^0} = \exp \int_E^T - \frac{\Delta H_m}{n_2 R T^2} dT$$

ΔH_m, enthalpie de formation du mélange à partir de β_1 pur *solide* et de n_2 moles de β_2, à T et p constantes.

57. Activités le long de la courbe de solubilité. — Le long de la courbe EB (fig. 15), $a_2 = a_{2s}^0$; $dp = 0$. L'activité a_1 doit être prise par rapport à a_{1l}^0 aux températures supérieures à A ; elle *peut* être prise par rapport à a_{1s}^0 aux températures inférieures ; elle n'a pas de discontinuité à la température A, où $a_{1l}^0 = a_{1s}^0$. Elle part de a_{1s}^0 au point E et ses variations sont données par la relation de Duhem (87) : en intégrant :

$$\frac{a_1}{a_1^0} = \exp \int_E^T - \frac{\Delta H_m}{n_1 R T^2} dT$$

ΔH_m enthalpie de formation à T, p, du mélange à partir de n_2 moles de β_2 pur solide et de n_1 moles de β_1 pur *solide au-dessous de sa température de fusion*, *liquide au-dessus* (a_1/a_1^0) activité du constituant β_1 en solution, par rapport à son état pur, *solide au-dessous de sa température de fusion*, *liquide au-dessus*.

58. Cas particulier : solutions idéales. — On dit qu'une solution est idéale si l'activité par rapport à l'un des constituants, *liquide*, est égale à son titre molaire :

$$\frac{a_1}{a_{1l}^0} = x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

A température et pression constantes, la relation de Duhem (87) s'écrit :

$$x_1 d\mathrm{L}n x_1 + x_2 d\mathrm{L}n \frac{a_2}{a_{2l}^0} = 0 \quad \left(x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \quad \text{d'où} \quad \frac{a_2}{x_2 a_{2l}^0} = \mathrm{C^{te}} = 1.$$

Si la solution reste idéale quand T *et* p *varient*, elle s'écrit :

$$x_1 d\mathrm{L}n x_1 + x_2 d\mathrm{L}n x_2 = 0 = \frac{\Delta V_m}{RT} dp - \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT ; \quad \Delta V_m = 0 ; \quad \Delta H_m = 0$$

le mélange DES LIQUIDES *est athermique et sans variation de volume.*

La courbe de cryoscopie (AE, fig. 15) d'une solution idéale a pour équation :

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{a_1}{a_{1l}^0} = 1 - \frac{a_1}{a_{1s}^0} \times \frac{a_{1s}^0}{a_{1l}^0}$$

où $a_1 = a_{1s}^0$ puisque la solution est en équilibre avec le solide et (a_{1s}^0/a_{1l}^0) est donné selon le § 53, par intégration de (84) :

$$\mathrm{L}n \frac{a_{1l}^0}{a_{1s}^0} = + \int_T^{T_f} \frac{H_l^0 - H_s^0}{RT^2} dT$$

donc :

$$x_2 = 1 - \exp \int_T^{T_f} \frac{H_l^0 - H_s^0}{RT^2} dT.$$

Telle est l'équation de la courbe de cryoscopie idéale, elle *ne dépend pas du corps dissous* β_2, *mais ce n'est pas une droite* (1).

59. Conclusions. — Les mesures calorimétriques donnent l'enthalpie d'une solution ; pour connaître l'entropie et en déduire toutes les autres fonctions thermodynamiques, il suffit de les compléter par le tracé de toute la courbe de cryoscopie : en effet, cette courbe traduit un processus réversible d'analyse immédiate de la solution.

CHAPITRE VI

Tonométrie. Cas où la vapeur ne contient qu'un seul constituant pur.

60. Analyse réversible de la solution. — Considérons, à température constante, par exemple 100° C, une solution de NaCl en présence de la vapeur, d'eau pure. Retirons la vapeur au moyen d'une pompe (§ 37) : le titre x_2 de la solution en NaCl croît jusqu'à ce que des cristaux commencent à se déposer (on évitera la sursaturation). Alors titre et pression restent constants, en continuant à enlever la vapeur on analyse la solution. Cette analyse est réversible : *elle permet donc de mesurer les fonctions thermodynamiques de la solution.*

Il est commode de représenter la suite des expériences sur un diagramme : abscisse x_2 titre de la solution en NaCl, ordonnée p pres-

(1) Voir E. DARMOIS. Courbe de solubilité idéale. *J. Ph.*, nov. 1943.

sion (fig. 21) A, pression de vapeur de l'eau pure ; M, solution sans vapeur. N, solution en présence de vapeur ; S, solution en présence de vapeur (H_2O) et de cristaux (NaCl). Ce diagramme est analogue à celui de la figure 15.

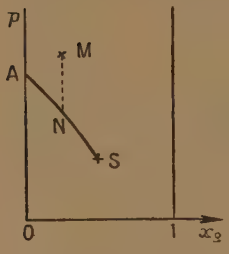


Fig. 21.

61. Fugacité du constituant volatil. — Il est commode d'exprimer les résultats par la fugacité f_1 du constituant volatil β_1 (H_2O) et l'activité (a_2/a_2^0) de l'autre constituant β_2 (NaCl) par rapport à son état pur (solide) à la même température sous la même pression (§ 54). La fugacité est définie (§ 14) à partir du potentiel chimique molaire μ_1, par :

$$f_1 = \mathrm{RT} \exp\left(\frac{\mu_1}{\mathrm{RT}} - g_{1\infty} - 1\right)$$

$g_{1\infty}$ étant la fonction thermodynamique finie pour une mole du gaz pur parfait, définie au § 12 ; elle ne dépend que de la température. Donc, *puisque nous opérons à température constante :*

$$d\mathrm{Ln}f_1 = d\frac{\mu_1}{\mathrm{RT}}. \qquad (100)$$

La fugacité d'un gaz pur est connue : elle est égale à sa pression pour un gaz parfait ; et pour un gaz réel (éq. 38) :

$$f = \frac{n\mathrm{RT}}{\mathrm{V}} \exp\left(\frac{p\mathrm{V}}{n\mathrm{RT}} - 1 - \int_0^{\frac{1}{\mathrm{V}}} u\,d\frac{1}{\mathrm{V}}\right) \qquad (101)$$

l'intégrale étant calculée sur l'isotherme du graphique densité-métavolume (§ 1).

La fugacité d'un constituant commun étant la même dans deux phases en équilibre vrai, *la fugacité du constituant volatil dans la solution est mesurable.*

62. Relation de Duhem : activité du constituant non volatil. — Puisque $d\mathrm{T} = 0$ et d'après (100) la relation de Duhem (22) s'écrit :

$$n_1 d\mathrm{Ln}f_1 + n_2 d\frac{\mu_2}{\mathrm{RT}} = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{RT}}\,dp$$

pour la solution et pour le constituant β_2 pur :

$$n_2 d\frac{\mu_2^0}{\mathrm{RT}} = n_2 \frac{\mathrm{V}_2^0}{\mathrm{RT}}\,dp.$$

Retranchons membre à membre, et utilisons l'activité (86) :

$$n_1 d\mathrm{Ln}f_1 + n_2 d\mathrm{Ln}\left(\frac{a_2}{a_2^0}\right) = \frac{\mathrm{V} - n_2\mathrm{V}_2^0}{\mathrm{RT}}\,dp$$

V est le volume de la solution et V_2^0 le volume molaire de β_2 pur. Donc, au point N (fig. 21) de la courbe tonométrique :

$$\frac{a_2}{a_2^0} = \exp \int_s^p \left[-\frac{n_1}{n_2} d\mathrm{L}nf_1 + \frac{V - n_2 V_2^0}{R\Gamma} dp \right].$$

63. Comparaison de la tonométrie isotherme à la cryométrie isobare. — Comparons la méthode tonométrique décrite ici à celle du chapitre V. Dans chaque cas, un processus réversible d'analyse. Les états successifs sont observés avec précision comme états d'équilibre dans les méthodes statiques de cryométrie et tonométrie.

Il faut toujours des mesures énergétiques. Pour la cryoscopie, c'étaient des mesures calorimétriques à pression constante; ici la température est constante et les données énergétiques indispensables nous sont fournies par la *mesure des volumes* V de la solution et V_2^0 du constituant non volatil, et — la plus importante — l'*étude de compressibilité de la vapeur*, nécessaire pour calculer exactement sa fugacité.

Ces mesures permettent de calculer le *travail* nécessaire à l'analyse immédiate, et par conséquent la *variation d'énergie utilisable*, correspondant à l'analyse ou à la synthèse de la solution.

Lorsque l'on assimile la vapeur à un gaz parfait, et qu'on néglige le travail correspondant aux volumes des phases liquide et solide les résultats se simplifient et deviennent :

$$f_1 = p; \qquad \frac{a_2}{a_2^0} = \exp \int_s^p \left(-\frac{n_1}{n_2} d\mathrm{L}np \right)$$

mais ceci n'est qu'approché.

Les mesures énergétiques (volume ou enthalpie) seront *a fortiori* nécessaires lorsque nous aurons à étudier des vapeurs denses.

CHAPITRE VII

Vapeurs mixtes. L'hypothèse des vapeurs idéales.

64. La vapeur considérée comme un mélange gazeux parfait. — La tonométrie est fréquemment employée pour mesurer les fonctions thermodynamiques dans un mélange liquide. Lorsque le liquide est en équilibre avec la vapeur, les fugacités de tout constituant commun sont égales dans les deux phases. *Et si la vapeur est parfaite, les fugacités sont égales aux pressions partielles dans cette vapeur.* Soit p la pression :

$$x_1'' = \frac{n_1''}{n_1'' + n_2''} \qquad \text{et} \qquad x_2'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''}$$

les titres molaires des constituants β_1 et β_2 dans cette vapeur formée de n_1'' moles β_1 et n_2'' moles β_2, les fugacités seront :

$$f_1 = px_1'' \qquad f_2 = px_2''.$$

On admet souvent que la méthode tonométrique ne s'applique qu'au seul cas où la vapeur est un mélange gazeux parfait.

Or, l'étude de l'imperfection des vapeurs est presque toujours négligée dans les travaux tonométriques. M. E. Darmois (*J. Ph.*, juillet 1943, 135) pose la question : l'interprétation des mesures de pressions partielles est-elle alors légitime ?

Le présent travail doit fournir à cette interrogation une réponse presque complète.

65. La vapeur considérée comme un mélange gazeux presque parfait. — L'expérience et la théorie [Préliminaires, § 9, graphique VI, éq. (11) et (12); § 35, éq. (60)] donnent pour le métavolume rapporté à une mole d'un mélange gazeux presque parfait :

$$\frac{u}{n_1+n_2} = \frac{V}{n_1+n_2} - \frac{pV^2}{(n_1+n_2)^2RT} = B_1x_1^2 + B_2x_2^2 + 2B_{12}x_1x_2$$
$$= B_1x_1 + B_2x_2 + (2B_{12} - B_1 - B_2)x_1x_2$$

x_1, x_2 étant les titres molaires ; B_1, B_2 et B_{12} des fonctions de la température. Quelques expériences suffisent pour déterminer empiriquement ces coefficients aux températures étudiées. On en déduit la fonction thermodynamique finie du § 12 :

$$G = G_\infty - (n_1+n_2)\int_0^{\frac{1}{V}} u\,d\frac{1}{V}$$
$$= G_\infty - (n_1+n_2)^2 \times \frac{1}{V}[B_1x_1^2 + B_2x_2^2 + 2B_{12}x_1x_2]$$
$$= G_\infty - \frac{1}{V}[B_1n_1^2 + B_2n_2^2 + 2B_{12}n_1n_2].$$

Les fugacités données par les formules de Gillespie (31) sont :

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= RT\frac{n_1}{V}\exp\frac{\partial}{\partial n_1}(G - G_\infty) = RT\frac{n_1}{V}\exp -\frac{2}{V}[B_1n_1 + B_{12}n_2] \\ f_2 &= RT\frac{n_2}{V}\exp -\frac{2}{V}[B_{12}n_1 + B_2n_2]. \end{aligned}\right\} \quad (102)$$

Elles sont donc calculables, dans la phase vapeur, à partir de données assez simples.

Cette méthode a été employée par Scatchard et Wood pour améliorer les résultats de la tonométrie des mélanges chloroforme-éthanol. Elle repose sur une base théorique dont l'expérience peut contrôler le domaine d'application : c'est celui de la validité des formules employées pour le métavolume.

66. La vapeur considérée comme un mélange gazeux réel. — On peut rendre cette méthode plus rigoureuse en faisant une étude complète de compressibilité des vapeurs et en calculant les fugacités, au moyen des mêmes formules de Gillespie (31) ou (38), par une intégration plus précise. Cela devient plus compliqué, mais les résultats sont assez intéressants pour constituer la base de la deuxième partie de ce travail.

67. La vapeur considérée comme un mélange idéal. — On dit qu'un mélange est idéal, si, à température et pression constantes, la fugacité d'un constituant est proportionnelle à son titre molaire x_1 :

$$f_1 = f_1^0 x_1 \qquad (103)$$

f_1^0 fugacité du constituant pur (1) à même température et même pression.

A température et pression constantes, la relation de Duhem donne :

$$0 = x_1 d\mathrm{L}n f_1 + x_2 d\mathrm{L}n f_2 = x_1 d\mathrm{L}n x_1 + x_2 d\mathrm{L}n f_2$$

Or :

$$x_1 d\mathrm{L}n x_1 + x_2 d\mathrm{L}n x_2 = dx_1 + dx_2 = 0$$

donc :

$$\frac{f_2}{x_2} = \text{constante} = f_2^0 \qquad (104)$$

f_2^0 fugacité du constituant β_2 pur (1) à même température et même pression.

Admettons que la vapeur mixte soit un mélange idéal. Nous savons calculer (éq. 101) les fugacités f_1^0 et f_2^0 de chaque constituant *pur* gazeux à la même température et sous la *même pression*. Nous en déduisons les fugacités :

$$f_1 = f_1^0 x_1 \qquad f_2 = f_2^0 x_2$$

connaissant les titres molaires x_1 et x_2 de ces constituants dans la phase vapeur.

Quelles sont les conditions de légitimité de cette méthode? — Nous pouvons en juger pour les vapeurs presque parfaites. Pour une vapeur pure, la fugacité et la pression sont (éq. 102) :

$$f = \frac{n\mathrm{RT}}{\mathrm{V}} \exp - \frac{2\mathrm{B}n}{\mathrm{V}} \# \frac{n\mathrm{RT}}{\mathrm{V}} \left(1 - \frac{2\mathrm{B}n}{\mathrm{V}}\right)$$

$$p = \frac{n\mathrm{RT}}{\mathrm{V}} \left(1 - \frac{\mathrm{B}n}{\mathrm{V}}\right)$$

(1) Ici, les constituants purs doivent être pris dans l'état gazeux ; pour un mélange liquide (§ 58) les constituants purs étaient pris à l'état liquide.

d'où : $$f = p\left(1 - \frac{Bn}{V}\right) = p\left(1 - B\frac{p}{RT}\right).$$

Pour la vapeur du constituant β_1 pur sous la pression p, la fugacité est donc :

$$f_1^0 = p\left(1 - B_1\frac{p}{RT}\right) = p\left(1 - B_1\frac{n_1+n_2}{V}\right)$$

d'où :

$$x_1 f_1^0 = \frac{n_1 RT}{V}\left[1 - \frac{n_1+n_2}{V}(B_1x_1 + B_2x_2 + (2B_{12} - B_1 - B_2)x_1x_2)\right] \times \left[1 - B_1\frac{n_1+n_2}{V}\right].$$

Telle est la fugacité calculée selon l'hypothèse d'idéalité, mais la fugacité correcte, au second ordre près en (1/V), est (102) :

$$f_1 = \frac{n_1 RT}{V}\left[1 - \frac{2}{V}(B_1n_1 + B_{12}n_2)\right].$$

D'où, à cette approximation :

$$\frac{f_1}{x_1 f_1^0} = 1 + \frac{B_1n_1}{V} + \frac{B_2n_2}{V} + \frac{2B_{12} - B_1 - B_2}{V} nx_1x_2 + \frac{B_1}{V}(n_1+n_2) - \frac{2B_1n_1}{V} - \frac{2B_{12}n_2}{V}$$

$$= 1 - \frac{n_2}{V}[2B_{12} - B_1 - B_2] + \frac{n_2x_1}{V}[2B_{12} - B_1 - B_2]$$

De même :

$$\left.\begin{aligned} \frac{f_1}{x_1 f_1^0} &= 1 - \frac{n}{V}[2B_{12} - B_1 - B_2](x_2)^2 \\ \frac{f_2}{x_2 f_2^0} &= 1 - \frac{n}{V}[2B_{12} - B_1 - B_2](x_1)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (105)$$

C'est un cas d'application des formules de Hildebrand [1].
La vapeur n'est un mélange idéal que si :

$$2B_{12} = B_1 + B_2. \qquad (106)$$

Cette condition serait approximativement réalisée dans certains mélanges gazeux mais elle est notoirement fausse dans d'autres cas (§ 118-119). La différence $(2B_{12} - B_1 - B_2)$ est parfois du même ordre que B_1 ou B_2 : l'erreur commise en supposant la vapeur *idéale* est alors presque du même ordre qu'en la supposant *parfaite*.

68. Conclusion : Choix de la méthode convenant à une vapeur. — Pour choisir entre les méthodes rappelées dans ce chapitre, il est

[1] E. Darmois, *J. Ph.*, 1943, p. 131 et 233 ; 1944, p. 25 et 73.

nécessaire d'avoir une idée même très sommaire de l'équation d'état de la vapeur mixte étudiée, représentée par :

$$p = \frac{n\mathrm{RT}}{\mathrm{V}}\left[1 - \frac{n}{\mathrm{V}}(\mathrm{B}_1 x_1 + \mathrm{B}_2 x_2 + (2\mathrm{B}_{12} - \mathrm{B}_1 - \mathrm{B}_2)x_1 x_2)\right]$$

n, nombre de moles ; x_1 et x_2, titres molaires.

Si les quantités $\frac{\mathrm{B}_1 n}{\mathrm{V}}$, $\frac{\mathrm{B}_2 n}{\mathrm{V}}$, $\frac{\mathrm{B}_{12} n}{\mathrm{V}}$ sont négligeables par rapport à l'approximation des mesures de pression, les fugacités peuvent être confondues avec les pressions partielles (§ 64).

Si ces mêmes quantités sont grandes, il y aura lieu de traiter la vapeur comme un mélange de gaz réels (§ 66).

Si elles sont petites mais sans pouvoir être négligées :

ou bien $(2\mathrm{B}_{12} - \mathrm{B}_1 - \mathrm{B}_2)$ est négligeable et la vapeur sera traitée comme un mélange idéal (§ 67) ;

ou bien $(2\mathrm{B}_{12} - \mathrm{B}_1 - \mathrm{B}_2)$ est presque du même ordre que B_1 ou B_2 et la vapeur sera considérée comme un mélange de gaz presque parfaits (§ 65).

Montrons maintenant qu'il est possible d'exploiter les résultats de la tonométrie au moyen des seuls principes de la thermodynamique ; cette méthode, dont l'exposé fait l'objet du chapitre suivant, s'appliquera à toutes les vapeurs, même très éloignées de la perfection ou de l'idéalité.

CHAPITRE VIII

Application des principes de la thermodynamique aux mesures par tonométrie.

69. Analyse immédiate réversible par vaporisation fractionnée. — Les conditions d'équilibre liquide-vapeur à pression constante sont représentées, dans le cas le plus simple, par la figure 22 : en ordonnée la température, en abscisses les titres x_2' et x_2'' de la phase liquide et de la phase vapeur.

Un mélange liquide M peut être, par élévation de température, séparé en deux phases L et V : cette séparation est représentée par la figure 23. L'élévation de température peut être faite très progressivement ainsi que la variation de volume, le système étant bien agité pour assurer la réversibilité. Séparons les phases L et V : chauffons à nouveau le liquide L, pour le transformer en L′ et V′ ; nous pouvons faire que V′ ait la même composition que M. Au contraire, refroidissons V, pour obtenir L_1' et V_1' ; L_1' pouvant être identique à M. En résumé une partie de M a été transformée en L′ et V_1'. On devine qu'il soit possible d'analyser à leur tour L′ et V_1' et ainsi de suite de

manière à obtenir en définitive les constituants presque purs. C'est ce que l'on fait par exemple pour obtenir l'oxygène et l'azote de l'air.

Mais il importe ici de remarquer que cette analyse peut, théoriquement, être opérée de manière réversible.

70. Conséquences de la réversibilité de cette analyse. — Ce processus d'analyse réversible peut servir à calculer les fonctions thermodynamiques des mélanges étudiés. Par analogie avec la méthode cryoscopique (§ 59) nous devons conclure :

Les *mesures calorimétriques* donnent l'enthalpie des mélanges : *complétées par la courbe représentant la température et les titres des phases liquide et vapeur* en équilibre sous une pression

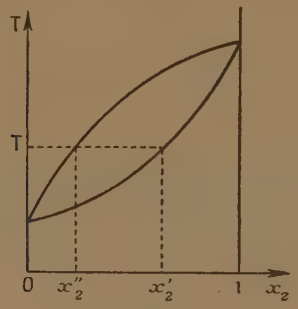


Fig. 22.

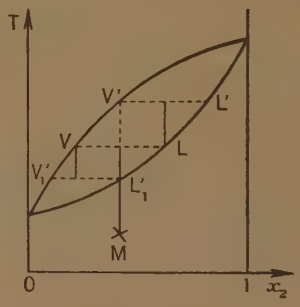


Fig. 23.

constante, elles permettront de calculer l'entropie et toutes les fonctions thermodynamiques.

On peut aussi *réaliser l'analyse à température constante par variation de pression*. Nous généralisons ici la tonométrie des vapeurs pures (§ 63). Il faut toujours des mesures d'énergie : ici c'est la mesure du *volume des phases* qui permettra de calculer le travail d'analyse isotherme réversible, donc l'énergie utilisable du mélange.

La courbe des pressions et titres des phases en équilibre à une température donnée, *complétée par la mesure du volume des phases*, permet de calculer l'énergie utilisable et toutes les fonctions thermodynamiques des mélanges.

71. Application de la relation de Duhem aux deux phases en équilibre. — Il sera commode d'exprimer les fonctions thermodynamiques par les *fugacités* des deux constituants β_1 et β_2 dans les mélanges. Soient donc :

$n_1'\beta_1 + n_2'\beta_2$ la composition de la phase liquide,

$n_1''\beta_1 + n_2''\beta_2$ la composition de la phase vapeur.

$$x'_1 = \frac{n'_1}{n'_1+n'_2}\ ;\quad x'_2 = \frac{n'_2}{n'_1+n'_2}\ ;\quad x''_1 = \frac{n''_1}{n''_1+n''_2}\ ;\quad x''_2 = \frac{n''_2}{n''_1+n''_2} = (1-x''_1)$$

les titres molaires :

V′ le volume du liquide ; V″ celui de la vapeur,

H′ l'enthalpie du liquide ; H″ celle de la vapeur,

H′∞ l'enthalpie que prend le liquide si on le détend à température constante jusqu'à l'état de gaz parfait,

H″∞ l'enthalpie de la vapeur détendue à volume infini.

Posons :

$$\Delta H' = H' - H'_\infty\ ; \qquad \Delta H'' = H'' - H''_\infty$$

chaleurs de détente infinie.

Liquide et vapeur étant en équilibre vrai, la fugacité f_1 de β_1 est la même dans les deux phases ; celle f_2 de β_2 aussi. La relation de Duhem écrite en fugacités (28) est pour chacune des phases :

$$\left.\begin{aligned} x'_1 d\mathrm{L}nf_1 + x'_2 d\mathrm{L}nf_2 &= \frac{pV'}{n'RT}\frac{dp}{p} - \frac{\Delta H'}{n'RT}\frac{dT}{T} \\ x''_1 d\mathrm{L}nf_1 + x''_2 d\mathrm{L}nf_2 &= \frac{pV''}{n''RT}\frac{dp}{p} - \frac{\Delta H''}{n''RT}\frac{dT}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (110)$$

Dans toute transformation où liquide et vapeur resteront en équilibre vrai, ces deux relations seront simultanément vérifiées. *Elles permettent de calculer les variations* $\mathrm{dL}nf_1$ *et* $\mathrm{dL}nf_2$ *en fonction de* dp *et* dT. Le déterminant est :

$$x'_1 x''_2 - x'_2 x''_1 = x''_2 - x'_2 = x'_1 - x''_1.$$

On en tire :

$$\left.\begin{aligned} (x''_2 - x'_2) d\mathrm{L}nf_1 &= \left(x''_2 \frac{pV'}{n'RT} - x'_2 \frac{pV''}{n''RT}\right)\frac{dp}{p} - \left(x''_2 \frac{\Delta H'}{n'RT} - x'_2 \frac{\Delta H''}{n''RT}\right)\frac{dT}{T} \\ (x''_2 - x'_2) d\mathrm{L}nf_2 &= \left(x'_1 \frac{pV''}{n''RT} - x''_1 \frac{pV'}{n'RT}\right)\frac{dp}{p} - \left(x'_1 \frac{\Delta H''}{n''RT} - x''_1 \frac{\Delta H'}{n'RT}\right)\frac{dT}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (111)$$

En retranchant membre à membre les deux équations (110) on obtient directement les variations de $\mathrm{L}n(f_2/f_1)$:

$$(x''_2 - x'_2) d\mathrm{L}n\frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{pV''}{n''RT} - \frac{pV'}{n'RT}\right)\frac{dp}{p} - \left(\frac{\Delta H''}{n''RT} - \frac{\Delta H'}{n'RT}\right)\frac{dT}{T}. \qquad (112)$$

72. Intégration des relations précédentes. — Supposons les expériences faites à température constante T. La figure 24 porte en ordonnée la pression, en abscisses les titres molaires x'_2 et x''_2 du constituant β_2 dans le liquide et la vapeur en équilibre. Le point A représente la pression de vapeur saturante du constituant β_1 pur et le point B celle du constituant β_2 pur à la température T. La fugacité

d'un corps pur étant calculable (éq. 101), soient f_{1A} la fugacité de β_1 pur en A et f_{2B} celle de β_2 pur en B.

L'intégration de (111) donne alors pour tout équilibre liquide-vapeur observé sous une pression p, à la même température :

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= f_{1A} \exp \int_A^p \left(x_2'' \frac{pV'}{n'RT} - x_2' \frac{pV''}{n''RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p} \\ f_2 &= f_{2B} \exp \int_B^p \left(x_1' \frac{pV''}{n''RT} - x_1'' \frac{pV'}{n'RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p} \end{aligned}\right\} \quad (113)$$

Cas d'un azéotrope (fig. 25). — Les fugacités dans l'équilibre azéotropique α sont déterminées par :

$$f_{1\alpha} = f_{1A} \exp \int_A^\alpha \left(x_2'' \frac{pV'}{n'RT} - x_2' \frac{pV''}{n''RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p}$$

$$f_{2\alpha} = f_{2B} \exp \int_B^\alpha \left(x_1' \frac{pV''}{n''RT} - x_1'' \frac{pV'}{n'RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p}.$$

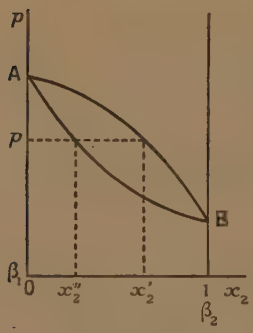


Fig. 24.

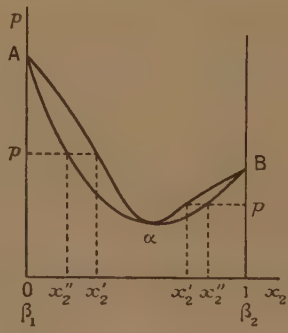


Fig. 25.

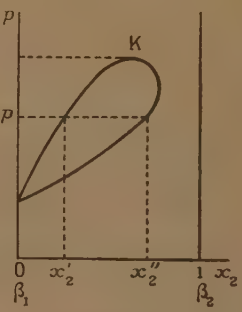


Fig. 26.

Le calcul de ces intégrales exige toutefois la connaissance de la courbure des lignes d'ébullition et de rosée au point α.

Les fugacités des deux constituants pour tout autre équilibre se calculent de même sans arbitraire.

Cas d'un point critique (fig. 26). — Les phases liquide et vapeur viennent se confondre au point critique K; supposons néanmoins que le point A d'équilibre liquide-vapeur du constituant β_1 existe, alors :

$$f_1 = f_{1A} \exp \int_A^p \left(x_2'' \frac{pV'}{n'RT} - x_2' \frac{pV''}{n''RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p}.$$

Par contre, *la formule donnant* f_2 *comporte un facteur arbitraire :*

$$f_2 = C^{te} \times \exp \int^p \left(x_1' \frac{pV''}{n''RT} - x_1'' \frac{pV'}{n'RT} \right) \times \frac{1}{x_2'' - x_2'} \times \frac{dp}{p}.$$

Seule peut, dans ce cas, être déterminée sans arbitraire, la fugacité du constituant séparable à l'état pur par évaporation fractionnée à la température choisie.

CHAPITRE IX

Equilibres liquide-vapeur méthane-propane. Vérifications numériques.

73. Démixtion liquide-vapeur. — L'étude, à température constante, par exemple 55° C, sous des pressions croissantes, des systèmes binaires :

$$x_1C_3H_8 + x_2CH_4 \qquad (x_1, x_2 \text{ titres molaires}, x_1 + x_2 = 1)$$

est résumée par le graphique XI.

Aux pressions inférieures à 19 atm., les deux gaz sont miscibles en toutes proportions.

Il n'en est pas de même entre 19 et 83 atm. Par exemple, sous 40 atm., le propane (liquide) peut dissoudre du méthane jusqu'à un titre molaire de 0,11 de méthane ; tandis que le méthane (gaz) peut se mélanger à de la vapeur de propane jusqu'à 60 o/o moles de propane (40 o/o moles CH_4). Si l'on met en présence :

$$N_1C_3H_8 + N_2CH_4 \quad \text{et que} \quad 0{,}11 < \frac{N_2}{N_1 + N_2} < 0{,}40$$

l'équilibre définitif du système présente deux phases, l'une à 40 o/o moles de méthane, dite vapeur, l'autre à 11 o/o dite liquide.

Il y a *démixtion*, c'est-à-dire *séparation du système en deux phases de compositions différentes.*

Un mélange homogène, de titre molaire en méthane compris entre 0,11 et 0,40 serait soit métastable (Kuenen a montré qu'on observe fréquemment chez les mélanges, des « retards aux changements d'état ») soit instable. L'état instable (I^re^ partie, chap. II) évoluerait plus ou moins rapidement vers la démixtion.

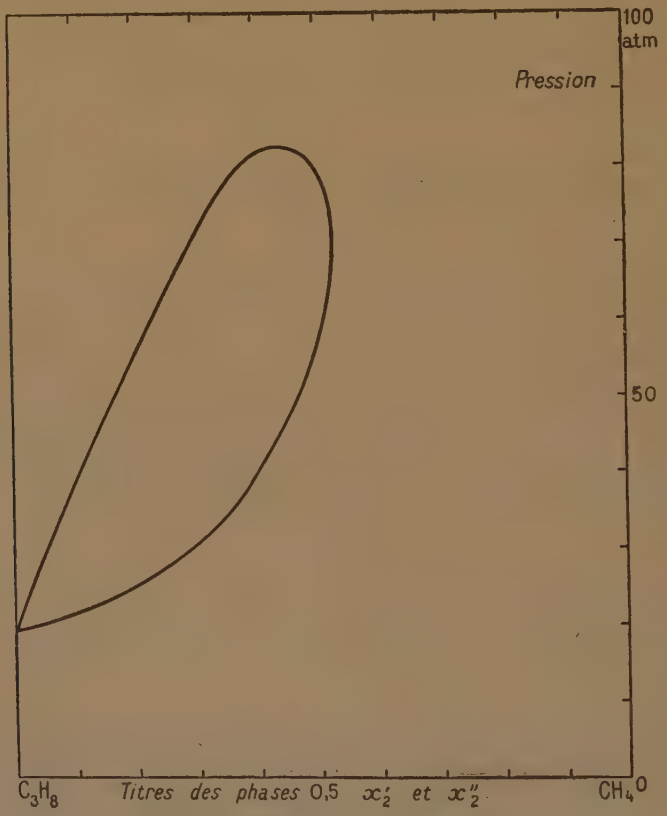
Dans l'équilibre liquide-vapeur, les titres molaires x'_2 et x''_2 du liquide et de la vapeur saturants varient avec la pression ; nous obtenons sur le graphique XI les isothermes d'ébullition et de rosée, d'après Sage (v. bibliographie).

74. Etats critiques de miscibilité. — Mais lorsque la pression tend vers 83 atm., les compositions des deux phases tendent vers une même limite :

$$0{,}56C_3H_8 + 0{,}44CH_4.$$

En outre, les volumes spécifiques des deux phases tendent vers une même limite et il en est de même de toutes les autres propriétés physiques (indices de réfraction, etc.) : *les deux phases deviennent identiques.*

Aux pressions égales ou supérieures à 83 atm. toujours à 55° C,



Graphique XI. — Equilibres liquide-vapeur.
Systèmes propane-méthane à 55° C.

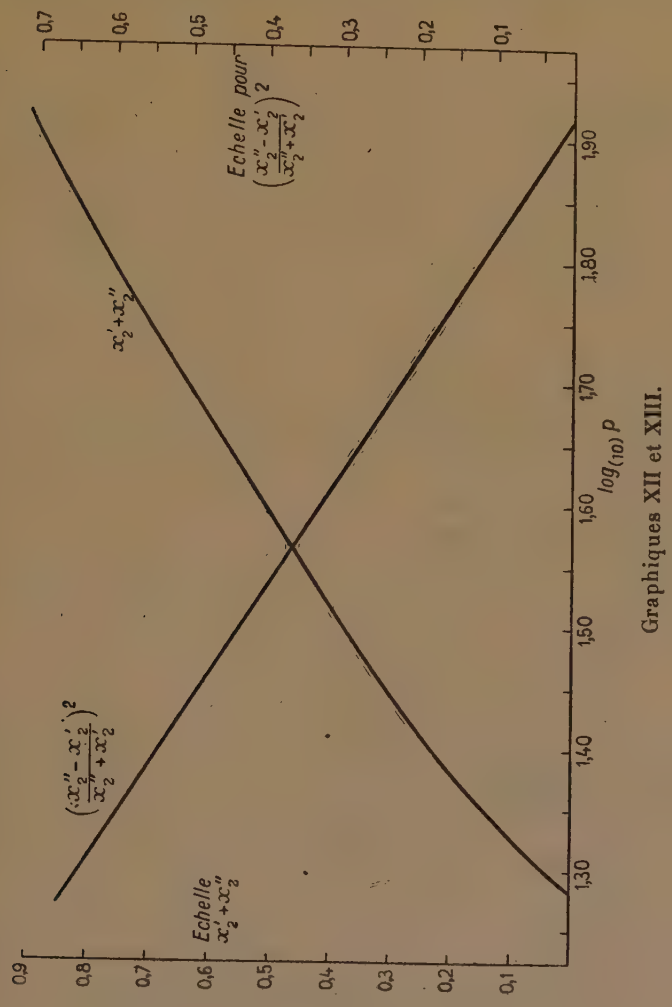
il n'y a plus séparation en deux phases en équilibre, *le méthane* (réputé gaz) et *le propane* (réputé liquide) *sont deux fluides miscibles en toutes proportions.*

On appelle état critique la limite commune de deux phases en équilibre (1). Lorsqu'au voisinage de l'état critique les deux phases

(1) L'équilibre azéotropique est celui de deux phases de même composition, mais de volumes spécifiques, indices de réfraction, etc., différents, ce n'est pas un état critique.

ont des compositions différentes, nous disons qu'il s'agit d'un *état critique de miscibilité (ou de solubilité)*.

Le point critique est le point dont les coordonnées sont les pro-



Graphiques XII et XIII.

priétés de l'état critique. Kuenen a expérimenté sur un grand nombre de mélanges binaires. Le point critique engendre, quand la température varie, une courbe qui joint les points critiques des deux constituants purs.

75. Représentation symétrique des compositions des phases. — Le tracé en boucle (graph. XI) se prête mal aux interpolations nécessaires au calcul des intégrales du § 72. Il est préférable d'étudier des *fonctions symétriques* des titres x'_2 et x''_2 des phases liquide et vapeur, par exemple :

$$x'_2 + x''_2 \qquad \text{et} \qquad (x'_2 - x''_2)^2.$$

De telles fonctions ne paraissent pas présenter de singularités au point critique.

Empiriquement nous constatons que $(x'_2 + x''_2)$ est une fonction presque linéaire de $(\log_{10} p)$: le graphique XII la représente. Il n'en est pas de même de $(x'_2 - x''_2)$ dont la dérivée est infinie au point critique, mais son carré semble non singulier, et même nous constatons empiriquement que $\left(\frac{x'_2 - x''_2}{x'_2 + x''_2}\right)^2$ est pratiquement une fonction linéaire de $\log p$ (graph. XIII).

Ces deux courbes XII-XIII, voisines de droites, permettent une interpolation facile de fonctions qui sont ensuite résolues en x'_2 et x''_2, les résultats sont comparés à l'expérience dans le tableau du § 77.

76. Détermination du point critique. — Sage donne la ligne critique d'où nous extrayons le point :

$t = 55°$ C ; $p = 82{,}7$ atm. ; masse spécifique 231 g./dm³.

D'où, par extrapolation sur le graphique XII :

$$x'_2 = x''_2 = \frac{x'_2 + x''_2}{2} = 0{,}443.$$

Et, en tenant compte des masses molaires 44,06 du propane et 16,03 du méthane, la densité :

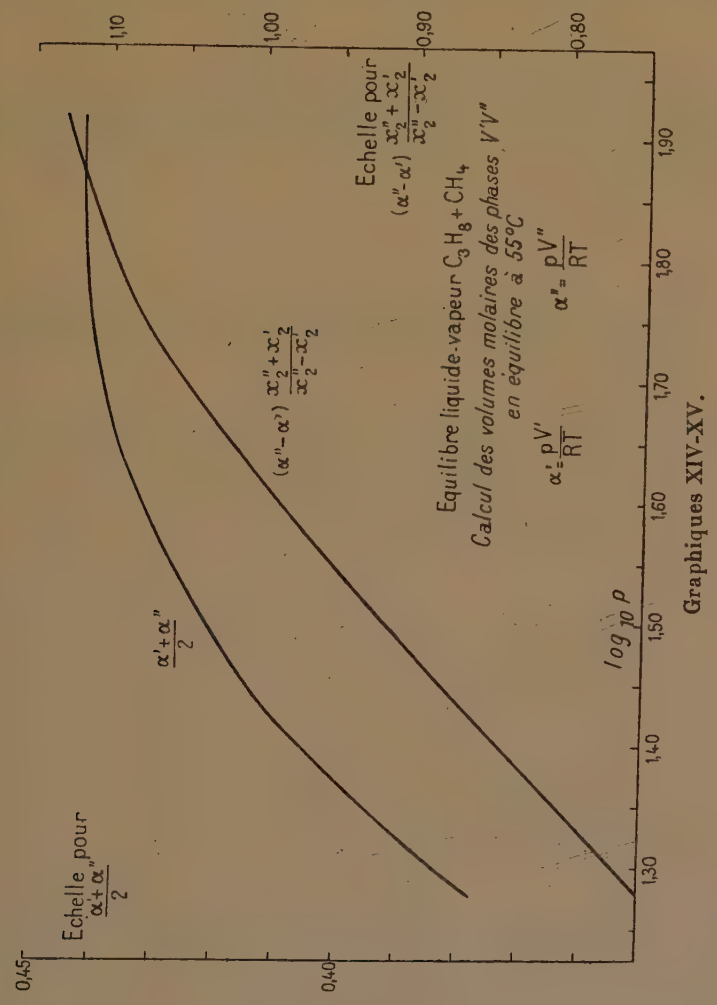
$$\frac{N}{V} = \frac{231}{44{,}06 \times 0{,}557 + 16{,}03 \times 0{,}443} = 7{,}30 \text{ moles/dm}^3.$$

En résumé :

> Point critique à 55° C. Pression : 82,7 atm.
> Composition : 0,557 C_3H_8 + 0,443 CH_4.
> Densité : 7,30 moles/dm³.

Les points 70° C et 90° C de la ligne critique ont été inscrits sur les graphiques V*a* et V*b*, d'après Sage.

Le graphique XII permet aussi, par extrapolation, de déterminer la pression de vapeur saturante du propane pur à 55° C : ceci donne 19,2 atm. La table internationale des constantes (Edition Hermann,



Graphiques XIV-XV.

1931-1934, 11) donne par interpolation 19,7 atm. Malgré cette discordance, nous adopterons 19,2 atm. pour conserver la continuité des données (cf. § 9, note).

77. Représentation symétrique des valeurs de $\frac{pV}{RT}$ pour les deux phases. — Sage (*loc. cit.*) donne les masses spécifiques des phases en équilibre. On en déduit les valeurs de :

$$\alpha' = \frac{pV'}{n'RT} \qquad \alpha'' = \frac{pV''}{n''RT}$$

quantités qui figurent dans les intégrales du § 72.

Comme elles ont, par rapport à la variable p, une dérivée infinie au point critique, il est préférable d'étudier des fonctions symétriques, par exemple :

$$\frac{\alpha' + \alpha''}{2} \qquad (\alpha'' - \alpha')\frac{x_2'' + x_2'}{x_2'' - x_2'}.$$

Le graphique XIV-XV donne ces quantités en fonction de $\log_{10} p$ et permet l'interpolation, dont les résultats sont comparés aux données expérimentales dans le tableau suivant :

Méthane + propane à 55° C

p (atm.)	Titres molaires x_2' et x_2'' en méthane des phases liquide (′) et vapeur (″)				Facteurs $\alpha = \frac{pV}{nRT}$			
	Expérience		Interpolation		Expérience		Interpolation	
	x_2'	x_2''	x_2'	x_2''	α'	α''	α'	α''
19,2	—	—	0	0	0,071	0,687	0,071	0,687
20	0,005	0,037	0,004	0,038	0,074	—	074	689
25	—	196	030	196	—	—	095	715
30	055	292	055	290	111	727	113	725
35	—	355	081	351	—	—	131	724
40	108	401	108	401	149	720	148	717
45	—	439	137	440	—	—	168	704
50	167	470	166	471	189	—	189	688
60	228	511	228	507	232	649	234	648
70	292	524	295	520	285	600	289	596
75	326	521	335	512	—	—	326	561
80	375	501	—	—	367	517	—	—
82,7	—	—	443	443	—	—	421	421

78. Possibilité d'une vérification expérimentale des formules de Gillespie. — Nous possédons maintenant deux méthodes pour calculer les fugacités dans le cas des équilibres liquide-vapeur,

1° Application des formules de Gillespie à la phase vapeur [éq. 38 et 39].

2° Emploi des formules de Duhem intégrées (§ 72), sans constante arbitraire ici pour le propane, avec constante arbitraire pour le méthane.

Les formules de Duhem reposent sur les seuls principes de la thermodynamique, celles de Gillespie sur l'hypothèse de l'énergie utilisable d'un mélange de gaz parfaits.

La concordance des résultats (chap. X, page suivante) constituera donc une vérification expérimentale des formules de Gillespie.

CHAPITRE X

Concordance numérique des formules de Gillespie et de Duhem.

79. Calcul des fugacités par les formules de Gillespie : mélanges $C_3H_8 + CH_4$. — Comme jusqu'aux densités d'environ 8 moles par décimètre cube, le métavolume de ces mélanges est correctement représenté par la formule de Kritchevskyi :

$$u = u_1 x_1 + u_2 x_2 - \omega x_1 x_2 \qquad (12)$$

où : $\omega = u_1 + u_2 - 2u_{12}$

il vient : $u - x_2 \partial u/\partial x_2 = u_1 - \omega x_2^2$; $u + x_1 \partial u/\partial x_2 = u_2 - \omega x_1^2$

et la première formule (38) s'écrit en logarithmes décimaux :

$$\log f_1 = \log p + \log \frac{RT}{pV} + \log x_1 - 0{,}4343\left[1 - \frac{pV}{RT} - \int_0^{1/V} (u_1 - \omega x_2^2) d\frac{1}{V}\right].$$

Les valeurs de u_1 sont prises sur le graphique V_c et celles de ω sur le graphique VII. Rappelons que la courbe u_1, pour le propane pur, représente un polynôme du 3e degré en (1/V), satisfaisant à la règle du palier (§ 6 et Annexe II).

Les valeurs de f_1 ainsi calculées sont indiquées dans le tableau du § 80 suivant. La concordance avec les formules de Duhem est meilleure que celle que j'avais annoncée dans une Note (*C. R. Ac. Sc.*, 1947, 3 mars, p. 648) ; j'avais pris alors pour u_1 une fonction linéaire de (1/V), s'adaptant moins bien aux données expérimentales et ne satisfaisant pas à la règle du palier.

80. Calcul des fugacités par les formules de Duhem. — Posant :

$$\alpha' = \frac{pV'}{n'RT} \; ; \qquad \alpha'' = \frac{pV''}{n''RT}$$

les formules de Duhem (111) deviennent :

$$d \log f_1 = \left[\frac{\alpha' + \alpha''}{2} - \frac{x_2'' + x_2'}{2} \cdot \frac{\alpha'' - \alpha'}{x_2'' - x_2'} \right] d \log p$$

$$d \log f_2 = \left[\frac{\alpha' + \alpha''}{2} + \frac{x_1' + x_1''}{2} \cdot \frac{\alpha'' - \alpha'}{x_2'' - x_2'} \right] d \log p.$$

Elles s'expriment au moyen des *fonctions symétriques* représentées par les graphiques XII à XV et sont donc valables dans la région critique.

Les valeurs de f_1 ont été calculées par intégration à partir de la valeur initiale 14,63 atm. obtenue pour la vapeur saturante du propane pur à 55° C sous la pression 19,2 atm.

Fugacité du propane dans les équilibres liquide-vapeur des systèmes méthane-propane à 55° C

Pression (atm.) . .	19,2	60	80 vapeur	82,7 critique	80 liquide
Densité (mole/dm³) .	1,04	3,44	5,74	7,30	8,09
Fugacité Duhem . .	14,63	13,87	13,45	13,40	13,45
Fugacité Gillespie .	14,63	13,97	13,67	13,44	13,71
Différence . . .	—	1 0/0	2 0/0	0,3 0/0	2 0/0

La concordance est très satisfaisante. La dernière colonne indique la fugacité calculée par la formule de Gillespie pour une phase *liquide :* la ligne d'intégration traversant la zone d'instabilité.

DEUXIÈME PARTIE

TRADUCTION GÉOMÉTRIQUE DES RELATIONS THERMODYNAMIQUES EXACTES ENTRE LA COMPRESSIBILITÉ DES SYSTÈMES BINAIRES ET LEUR DÉMIXTION

CHAPITRE PREMIER

Conditions analytiques de stabilité d'un mélange.

81. Signe des dérivées des potentiels chimiques à température et pression constantes. — Une condition *nécessaire* (§ 39) de stabilité de tout fluide est :

$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0.$$

Mais, si le fluide est un mélange, une autre condition est aussi nécessaire.

Soit (fig. 30) un mélange de $2N_1$ moles de constituant β_1 avec $2N_2$ moles de β_2, maintenu à température *et pression constantes*. Séparons-le en deux parties dont l'une contient :

$$N_1\beta_1 + (N_2 + n)\beta_2$$

et l'autre $N_1\beta_1 + (N_2 - n)\beta_2$.

Fig. 30.

Si l'équilibre est stable dans les conditions imposées, le système y revient : n moles β_2 repassent de la première partie à la deuxième. Dans une telle évolution, la fonction thermodynamique :

$$\Phi = \overline{E} + pV - TS$$

ne peut que diminuer.

Φ est une fonction de n, et n peut être arbitrairement positif ou négatif, donc Φ est minima pour $n = 0$, ce qui exige :

$$\frac{d^2\Phi}{dn^2} \geqslant 0.$$

La fonction thermodynamique du système est la somme de celles des parties :

$$\Phi = \Phi(T, p, N_1, N_2 + n) + \Phi(T, p, N_1, N_2 - n)$$
$$\frac{d\Phi}{dn} = \frac{\partial\Phi}{\partial N_2}(T, p, N_1, N_2 + n) - \frac{\partial\Phi}{\partial N_2}(T, p, N_1, N_2 - n)$$
$$\frac{d^2\Phi}{dn} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial N_2^2}(T, p, N_1, N_2 + n) + \frac{d^2\Phi}{\partial N_2^2}(T, p, N_1, N_2 - n).$$

Faisons intervenir les potentiels chimiques molaires μ_1 et μ_2 :

$$d\Phi = V dp - S dT + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

d'où :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_2} = \mu_2 ; \qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial N_2^2} = \left(\frac{\delta\mu_2}{\delta N_2}\right)_{T,p}$$

$(\delta)_{T,p}$ indiquant une différentielle *à température et pression constantes.*

Une condition nécessaire de stabilité du mélange est donc :

$$\left(\frac{\delta\mu_2}{\delta N_2}\right)_{T,p} \geqslant 0$$

ce qui peut s'écrire :

$$\left(\frac{\delta\mu_2}{\delta x_2}\right)_{T,p} \geqslant 0 \qquad \left[x_2, \text{ titre molaire} = \frac{N_2}{N_1 + N_2}\right]. \qquad (201)$$

Cette condition est équivalente à :

$$\left(\frac{\delta\mu_1}{\delta x_1}\right)_{T,p} \geqslant 0 \qquad \left[x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}\right]$$

car la relation de Duhem (22) pour $dp = 0$ et $dT = 0$ s'écrit :

$$x_1\delta\mu_1 + x_2\delta\mu_2 = 0 \qquad \text{d'où :} \qquad \delta\mu_1 \times \delta\mu_2 < 0.$$

82. Signe des dérivées des activités et des fugacités, à température et pression constantes. — Les activités (§ 54) et les fugacités (§ 14) étant, à T et p constantes, des fonctions croissantes des potentiels chimiques, la condition (201) est équivalente à chacune des suivantes :

$$\frac{\delta a_1}{\delta x_1} \geqslant 0 \qquad \frac{\delta a_2}{\delta x_2} \geqslant 0 \qquad \frac{\delta f_1}{\delta x_1} \geqslant 0 \qquad \frac{\delta f_2}{\delta x_2} \geqslant 0 \qquad \frac{\delta}{\delta x_2}\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \geqslant 0. \qquad (202)$$

83. Condition imposée aux dérivées des potentiels chimiques à volume constant. — Supposons (fig. 31) le mélange à température et

volume constants : soit 2V ce volume. Séparons-le en deux parties d'égal volume V, mais de compositions différentes :

dans l'une : $(N_1 + n_1)\beta_1 + (N_2 + n_2)\beta_2$

dans l'autre : $(N_1 - n_1)\beta_1 + (N_2 - n_2)\beta_2$.

Ici, c'est l'énergie utilisable $A = \overline{E} - TS$ qui doit être minima pour $n_1 = n_2 = 0$. Donc, quels que soient dn_1 et dn_2 :

Fig. 31.

$$\frac{\partial^2 A}{\partial n_1^2} dn_1^2 + 2\frac{\partial^2 A}{\partial n_1 \partial n_2} dn_1 dn_2 + \frac{\partial^2 A}{\partial n_2^2} dn_2^2 \geqslant 0.$$

Cela exige, outre $(\partial^2 A/\partial n_1^2) \geqslant 0$, que le discriminant ne soit pas négatif :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial n_1^2} \times \frac{\partial^2 A}{\partial n_2^2} - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_1 \partial n_2}\right)^2 \geqslant 0.$$

L'énergie utilisable est la somme de celles des deux parties :

$$A = A(T, V, N_1 + n_1, N_2 + n_2) + A(T, V, N_1 - n_1, N_2 - n_2)$$

d'où, pour $n_1 = n_2 = 0$:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial n_1^2} = 2\frac{\partial^2 A}{\partial N_1^2} = 2\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}; \qquad \frac{\partial^2 A}{\partial n_1 \partial n_2} = 2\frac{\partial^2 A}{\partial N_1 \partial N_2} = 2\frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} = 2\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}.$$

Une condition nécessaire de stabilité s'écrit donc, toutes les dérivées étant prises à T *et* V *constants :*

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \times \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}\right)^2 \geqslant 0 \qquad \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1}\right]$$

ou :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \frac{N_1}{V}} \times \frac{\partial \mu_2}{\partial \frac{N_2}{V}} - \frac{\partial \mu_1}{\partial \frac{N_2}{V}} \times \frac{\partial \mu_2}{\partial \frac{N_1}{V}} \geqslant 0. \qquad (203)$$

84. Equivalence des inégalités (201) et (203). Autres expressions de la condition de non-démixtion. — Désignons par δ les différentielles à T et p constantes, et par ∂ les dérivées partielles par rapport à un autre choix de variables ; l'état du mélange dépend de la température et de deux autres variables intensives x et y ; calculons :

$$\delta\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \mu_2}{\partial y}\delta y$$

en tenant compte de :

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial x}\delta x + \frac{\partial p}{\partial y}\delta y = 0$$

d'où :

$$\frac{\delta\mu_2}{\delta x} = \frac{\partial\mu_2}{\partial x} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)} \times \frac{\partial\mu_2}{\partial y}.$$

Prenons pour variables :

$$x = x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \text{ (titre)} ; \qquad y = \frac{N}{V} = \frac{N_1 + N_2}{V} \text{ (densité)},$$

tenant compte de $\partial p / \partial \frac{N}{V} > 0$, *la condition* (201) *s'écrit :*

$$\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2} \times \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} - \frac{\partial p}{\partial x_2} \times \frac{\partial\mu_2}{\partial \frac{N}{V}} \geqslant 0. \qquad (204)$$

Cette expression est susceptible de deux sortes de transformations. *Son premier membre est un jacobien* ou déterminant fonctionnel ce qui permet de *changer aisément de variables.* Remplaçons par exemple les variables x_2 et (N/V) par (N_1/V) et (N_2/V) :

$$0 \leqslant \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_2}{\partial x_2} & \frac{\partial p}{\partial x_2} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial(N/V)} & \frac{\partial p}{\partial(N/V)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} & \frac{\partial p}{\partial(N_2/V)} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} & \frac{\partial p}{\partial(N_1/V)} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial(N_2/V)}{\partial x_2} & \frac{\partial(N_2/V)}{\partial(N/V)} \\ \frac{\partial(N_1/V)}{\partial x_2} & \frac{\partial(N_1/V)}{\partial(N/V)} \end{vmatrix}$$

$$= \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} \times \frac{\partial p}{\partial(N_1/V)} - \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} \times \frac{\partial p}{\partial(N_2/V)}\right) \times \left(\frac{N}{V} x_1 + \frac{N}{V} x_2\right)$$

soit :

$$0 \leqslant \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} \times \frac{\partial p}{\partial(N_1/V)} - \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} \times \frac{\partial p}{\partial(N_2/V)}. \qquad (205)$$

Nous pouvons aussi faire apparaître μ_1 en utilisant la relation de Duhem (22) qui, à température constante, s'écrit :

$$\partial p = (N_1/V)\partial\mu_1 + (N_2/V)\partial\mu_2.$$

Remplaçons ∂p par cette expression, l'inégalité (205) devient :

$$0 \leqslant \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} & \frac{N_1}{V} \times \frac{\partial\mu_1}{\partial(N_2/V)} + \frac{N_2}{V} \times \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} & \frac{N_1}{V} \times \frac{\partial\mu_1}{\partial(N_1/V)} + \frac{N_2}{V} \times \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} \end{vmatrix} = \frac{N_1}{V} \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_2/V)} & \frac{\partial\mu_1}{\partial(N_2/V)} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial(N_1/V)} & \frac{\partial\mu_1}{\partial(N_1/V)} \end{vmatrix}$$

Nous retrouvons (203).

Les conditions de stabilité (201) *et* (203) *sont équivalentes.*

85. Stabilité en fonction du rapport des fugacités (f_2/f_1). — A température et pression constantes, les variations des potentiels sont liées par la relation de Duhem :

$$\delta\mu_1 = -(N_2/N_1)\delta\mu_2 \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{\delta(\mu_2-\mu_1)}{\delta\mu_2} = 1 + \frac{N_2}{N_1} \gtrless 0.$$

La condition de stabilité (201) est donc équivalente à :

$$\left[\frac{\delta(\mu_2-\mu_1)}{\delta x_2}\right]_{T,p} = RT\left[\frac{\delta}{\delta x_2}\operatorname{Ln}\frac{f_2}{f_1}\right]_{T,p} \geqslant 0 \qquad (206)$$

dérivées prises à T et p constantes ; f_1, f_2 (fugacités (§ 14)).

Si l'on choisit d'autres variables, par exemple T, x_2 (titre) et (N/V) (densité), le même raisonnement qui a conduit à (204) montre que la condition de stabilité s'écrit :

$$\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial x_2}\times\frac{\partial p}{\partial(N/V)} - \frac{\partial p}{\partial x_2}\times\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial(N/V)} \geqslant 0$$

ou, puisqu'à température constante, $\partial\mu = RT\partial\operatorname{L}nf$:

$$\frac{\partial\dfrac{f_2}{f_1}}{\partial x_2}\times\frac{\partial p}{\partial\dfrac{N}{V}} - \frac{\partial p}{\partial x_2}\times\frac{\partial\dfrac{f_2}{f_1}}{\partial\dfrac{N}{V}} \geqslant 0. \qquad (207)$$

Cette théorie de la stabilité des mélanges binaires se trouve déjà dans les mémoires de Duhem (1894) et les leçons de Van der Waals (1908) ; mais aujourd'hui, la connaissance explicite des fugacités par les formules (38) (39) de Gillespie (1926) nous permettra une discussion complète des cas expérimentaux de miscibilité ou de démixtion. La plus simple des formules de Gillespie étant celle (39) qui donne le rapport (f_2/f_1), ce seront surtout les expressions (206) et (207) de la condition de stabilité du mélange, qui nous serviront.

Nous en examinerons, au chapitre suivant, une interprétation graphique.

86. Condition explicite de miscibilité stable. — Dans (207) remplaçons (éq. 39) :

$$\operatorname{L}n\frac{f_2}{f_1} \text{ par } \operatorname{L}nx_2 - \operatorname{L}nx_1 - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\frac{1}{V}$$

il vient :

$$\frac{\partial\operatorname{L}n\dfrac{f_2}{f_1}}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_1} - \int^{\frac{1}{V}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}\, d\frac{1}{V} = \frac{1}{x_1x_2} - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}\, d\frac{1}{V}$$

$$\frac{\partial\operatorname{L}n(f_2/f_1)}{\partial(N/V)} = -\frac{\partial(u/N)}{\partial x_2}.$$

Par ailleurs :

$$\frac{\partial p}{\partial x_2} = -\frac{N^2RT}{V^2}\frac{\partial (u/N)}{\partial x_2}$$

[éq. (1)] donc (207) s'écrit :

$$\left[\frac{1}{x_1x_2} - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}\, d\frac{1}{V}\right] \times \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} - \frac{N^2RT}{V^2} \times \left(\frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial x_2}\right)^2 \geqslant 0. \qquad (208)$$

Nous constatons en outre que, pour tout mélange stable, *a fortiori :*

$$\frac{\partial Ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)}{\partial x_2} = \frac{1}{x_1x_2} - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}\, d\frac{1}{V} > 0. \qquad (209)$$

CHAPITRE II

Conditions géométriques de stabilité d'un mélange.

87. Définitions : équititres, isobares, isodynes. — Les conditions nécessaires de stabilité d'un mélange, établies au chapitre précédent, sont susceptibles d'une interprétation géométrique simple.

Appelons *équititres*, des mélanges de même composition ; ligne équititre un lieu de points représentant leurs états.

Isobares, des mélanges exerçant la même pression ; ligne isobare un lieu de points représentant leurs états.

Isodynes, des mélanges de même rapport de fugacités $\left(\frac{f_2}{f_1}\right)$ (par exemple, deux phases en équilibre sont isodynes) ; ligne isodyne, un lieu de points représentant les états de mélanges isodynes.

Nous supposerons la *température constante*.

88. Condition géométrique de stabilité mécanique. — Pour tout fluide donné, la pression doit augmenter avec la densité (§ 39). Cette condition mécanique se traduit ainsi, *sur le graphique densité-métavolume*, où l'abscisse est la densité $\left(\frac{N}{V}\right)$, l'ordonnée, le métavolume :

$$\frac{u}{N} = \frac{V}{N} - \frac{pV^2}{N^2RT}$$

pour une mole du mélange : *La pente de l'isobare est supérieure à celle de l'équititre.*

En effet désignons par δ les différentielles à pression constante :

$$0 = \delta p = \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} \delta \frac{N}{V} + \frac{\partial p}{\partial x_2} \delta x_2 = \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} \delta \frac{N}{V} - \frac{N^2 RT}{V^2} \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial x_2} \delta x_2$$

d'où la pente de l'isobare :

$$\frac{\delta \frac{u}{N}}{\delta \frac{N}{V}} = \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial \frac{N}{V}} + \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial x_2} \frac{\delta x_2}{\delta \frac{N}{V}} = \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial \frac{N}{V}} + \frac{V^2}{N^2 RT} \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} \qquad (210)$$

$\left(\partial \frac{u}{N} \Big/ \partial \frac{N}{V}\right)$ étant la pente de l'équititre, $\partial p / \partial \frac{N}{V} > 0$ entraîne bien :

$$\frac{\delta \frac{u}{N}}{\delta \frac{N}{V}} > \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial \frac{N}{V}}.$$

89. Condition géométrique de miscibilité stable. — *Sur le même graphique, la pente de l'isobare est supérieure à celle de l'isodyne, et celle-ci est supérieure à celle de l'équititre.*

Même raisonnement : désignons par Δ les différentielles isodynes, c'est-à-dire soumises à la condition :

$$0 = \Delta \mathrm{L}n \frac{f_2}{f_1} = \frac{\partial \mathrm{L}n (f_2/f_1)}{\partial (N/V)} \Delta \frac{N}{V} + \frac{\partial \mathrm{L}n (f_2/f_1)}{\partial x_2} \Delta x_2$$

$$= - \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial x_2} \Delta \frac{N}{V} + \left[\frac{1}{x_1 x_2} - \int_0^{\frac{N}{V}} \frac{\partial^2 \left(\frac{u}{N} \right)}{\partial x_2^2} d \frac{N}{V} \right] \Delta x_2.$$

D'où la pente de l'isodyne :

$$\frac{\Delta \frac{u}{N}}{\Delta \frac{N}{V}} = \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial \frac{N}{V}} + \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial x_2} \times \frac{\Delta x_2}{\Delta \frac{N}{V}} = \frac{\partial \frac{u}{N}}{\partial \frac{N}{V}} + \frac{\left(\partial \frac{u}{N} \Big/ \partial x_2 \right)^2}{\frac{1}{x_1 x_2} - \int_0^{\left(\frac{N}{V} \right)} \frac{\partial^2 \frac{u}{N}}{\partial x_2^2} d \frac{N}{V}}. \qquad (211)$$

D'après (209) : $\Delta \frac{u}{N} \Big/ \Delta \frac{N}{V} > \partial \frac{u}{N} \Big/ \partial \frac{N}{V}$ pente de l'équititre, mais d'après (210) et (211) :

$$\frac{\delta \frac{u}{N}}{\delta \frac{N}{V}} - \frac{\Delta \frac{u}{N}}{\Delta \frac{N}{V}} = \frac{V^2}{N^2 RT} \frac{\partial p}{\partial \frac{N}{V}} - \frac{\left(\partial \frac{u}{N} \Big/ \partial x_2 \right)^2}{\frac{1}{x_1 x_2} - \int_0^{\left(\frac{N}{V} \right)} \frac{\partial^2 \left(\frac{u}{N} \right)}{\partial x_2^2} d \frac{N}{V}}.$$

D'après (208) et (209) cette expression est positive dans tout mélange stable. La figure 32 représente la disposition des lignes équititre, isodyne et isobare au voisinage d'un état stable.

90. Equilibre de deux phases. — Deux phases (par exemple vapeur et liquide) ont même pression et mêmes fugacités : leurs points représentatifs sont sur une même isobare (donnée par le graphique IV) et sur une même isodyne. Reprenons (§ 6) l'hypothèse d'états (métastables ou instables) de densité intermédiaire : à ces états correspondra (en pointillé sur la figure 33) un tracé ininterrompu des lignes isobare et isodyne joignant les points S″ et S′. Sur cette figure 33, l'abscisse est la densité, l'ordonnée le métavolume ; soient, pour une même abscisse : y l'ordonnée de l'isodyne, Y celle de l'isobare ; $(Y - y) = 0$ en S″ et en S′. Mais, chacune des phases observées étant stable, $Y - y$ est croissante en S″ et en S′. Donc, pour une certaine densité intermédiaire (point I), $(Y - y)$ s'annule en décroissant : en ce point I, la pente de l'isobare est inférieure à celle de l'isodyne, l'état correspondant est instable :

Si deux phases sont en équilibre, certains états de densité intermédiaire, à même température et même pression, sont instables, ne satisfont pas à la condition de miscibilité.

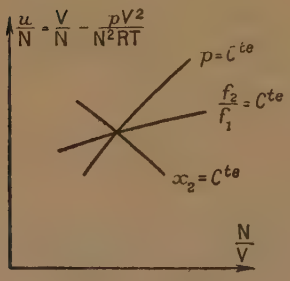


Fig. 32.

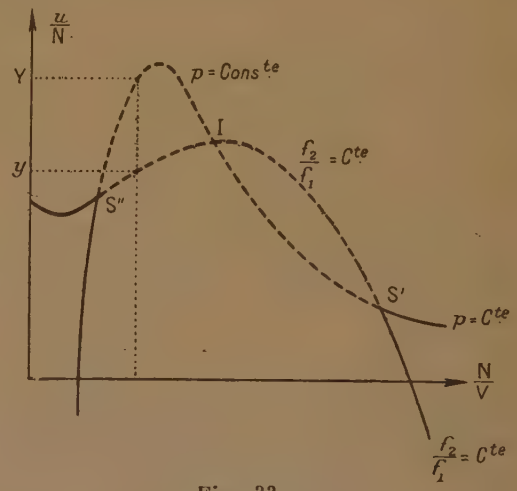


Fig. 33.

91. Etats critiques d'un mélange binaire. — On appelle état critique (§ 74) la limite commune de deux phases en équilibre.

Les points S″, I, S′ venant à se confondre, les deux courbes ont trois points communs confondus : *au point critique, l'isodyne et l'isobare sont osculatrices.*

En général, elles n'y sont pas tangentes à l'équititre ; elles ont (§ 88) une pente supérieure à celle de l'équititre.

CHAPITRE III

Tracé des isodynes.

92. Le tracé des isodynes permettra de relier la miscibilité au métavolume. — D'après le chapitre précédent, la stabilité des mélanges binaires fluides ou leur séparation en deux phases de composition généralement différente (démixtion) dépend du tracé des isodynes.

Si nous savons déduire ce tracé du graphique de compressibilité, nous aurons une relation géométrique entre les forces intermoléculaires, manifestées par le métavolume, et la miscibilité.

A une température donnée, supposons donc connues les isothermes des mélanges $x_1\beta_1 + x_2\beta_2$ (x_1, x_2 titres molaires ; $x_1 + x_2 = 1$) de constituants β_1 et β_2. Ces isothermes équititres sont représentées par des graphiques tels que V*a*, *b*, *c*. Supposons-les théoriquement prolongées sans interruption dans la zone des états métastables et instables.

C'est la formule de Gillespie (39) qui va nous permettre le tracé des isodynes.

93. Calcul de $\frac{f_2}{f_1}$ par la formule de Gillespie. — Cette formule (39) s'écrit en logarithmes décimaux :

$$\log \frac{f_2}{f_1} = \log \frac{x_2}{x_1} - 0{,}4343 \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\frac{1}{V} = \log \frac{x_2}{x_1} + \log \rho. \quad (220)$$

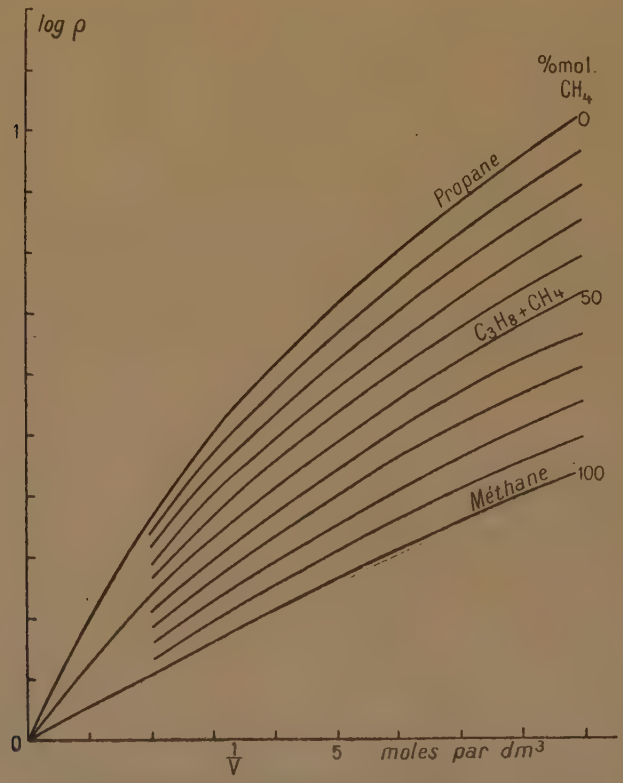
Pour une mole d'un mélange de titre x_2, représentons $(\partial u/\partial x_2)$ par une courbe en fonction de la densité $(1/V)$; calculons l'intégrale $\log \rho$ pour diverses valeurs de $(1/V)$; puis portons $(1/V)$ en abscisse, $\log \rho$ en ordonnée ; nous obtenons une courbe qui part de l'origine (graphique XVI) ; il y a une courbe pour chaque valeur de x_2.

94. Tracé d'une isodyne. — Soit à tracer l'isodyne $\frac{f_2}{f_1 + f_2} = \eta$, nombre donné, ou $\frac{f_2}{f_1} = \frac{\eta}{1 - \eta}$.

Elle part, pour $\left(\frac{1}{V}\right) = 0$, du même point que l'équititre $x_2 = \eta$. Mais elle a une pente différente et coupe en général les équititres. Cherchons son point de rencontre avec l'équititre $x_2 = \xi$. Il doit vérifier :

$$\log \rho = \log \frac{\eta}{1 - \eta} - \log \frac{\xi}{1 - \xi}.$$

Sur le graphique XVI, soit (1/V) l'abscisse du point de la courbe $x_2 = \xi$ dont l'ordonnée log ρ a précisément cette valeur. Le point d'intersection de l'isodyne (η) avec l'équititre (ξ) a donc l'abscisse (1/V), ainsi déterminée : reportons-le sur le graphique densité-métavolume.



Graphique XVI. — Méthane (β_2)-Propane (β_1) à 55° C.

Construisons ainsi les points de rencontre de l'isodyne (η) avec plusieurs équititres, nous obtenons, par points, le tracé de l'isodyne.

Nous pouvons déterminer la tangente par sa pente (211). *Les isodynes peuvent donc être tracées par points et tangentes dans tout le domaine où le métavolume du mélange est connu, soit par expérience, soit par théorie.*

Le graphique IX a été ainsi établi pour les mélanges $CH_4 + C_3H_8$, il a été nécessaire, pour le construire, de supposer les équititres interpolées sans interruption dans la zone de démixtion.

CHAPITRE IV

Extension à un mélange binaire de la règle des aires. Prévision de la stabilité ou de l'instabilité des mélanges et des propriétés des phases en équilibre.

95. Diagramme de Clapeyron. — Soient S′ et S″ les points représentatifs des phases (liquide et vapeur par exemple) en équilibre, sur le diagramme de Clapeyron (abscisse : volume molaire (V/N) ; ordonnée, pression p). Ces deux points ont même ordonnée.

Ils ne sont pas, en général, sur une même équititre, mais sont toujours sur une même isodyne : ici encore l'isodyne est le lieu des points représentant des états de même rapport de fugacités (f_2/f_1). Nous savons (§ 90) que l'isodyne recoupe l'isobare S′S″ en un point I représentant un état intermédiaire instable.

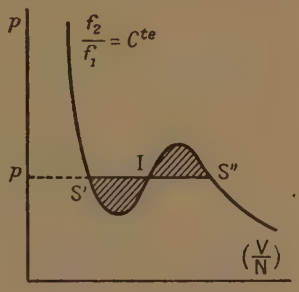


Fig. 34.

L'isodyne a donc l'aspect indiqué figure 34. Je dis que *les deux aires limitées par l'isodyne et le segment isobare* S′S″ *sont équivalentes.*

Il suffit de prouver que, le long de l'isodyne :

$$\int_{S'S''} \frac{V}{N}\, dp = 0.$$

En effet, la relation de Duhem (28) à température constante donne :

$$(1 - x_2) d\mathrm{L}n f_1 + x_2 d\mathrm{L}n f_2 = d\mathrm{L}n f_1 + x_2 d\mathrm{L}n \frac{f_2}{f_1} = \frac{V}{NRT}\, dp.$$

Le long de l'isodyne $d\mathrm{L}n \frac{f_2}{f_1} \equiv 0$ donc :

$$\int_{S'S''} \frac{V}{N}\, dp = RT \int d\mathrm{L}n f_1 = 0$$

puisque f_1 est la même valeur dans les deux phases en équilibre S′ et S″ (1).

(1) Pour l'extension à un mélange ternaire, voir *C. R. Ac. Sci.*, **21**, 1948, p. 1080.

96. Extension au graphique densité-métavolume. — *Sur le graphique densité-métavolume, l'isobare et l'isodyne déterminent aussi*, entre leurs trois points d'intersection (fig. 33), *deux aires équivalentes.*

Il suffit de montrer que $\int_{s's''}\left(\frac{u}{N}\right)d\left(\frac{N}{V}\right)$ a même valeur le long de l'isodyne et le long de l'isobare. Or :

$$\int_{s''s'}\frac{u}{N}\,d\frac{N}{V}=\int\left(\frac{V}{N}-\frac{pV^2}{N^2RT}\right)d\frac{N}{V}=\int\frac{V}{N}\,d\frac{N}{V}+\int\frac{p}{RT}\,d\frac{V}{N}$$
$$=\int_{s''s'}\frac{V}{N}\,d\frac{N}{V}+\int_{s''s'}d\frac{pV}{NRT}-\int_{s''s'}\frac{V}{NRT}\,dp.$$

Les deux premières intégrales portent sur des différentielles totales et la dernière est nulle sur l'isodyne et sur l'isobare.

97. Zones de stabilité. Prévision complète des conditions de miscibilité. — Etablissons, à une température donnée, le graphique densité-

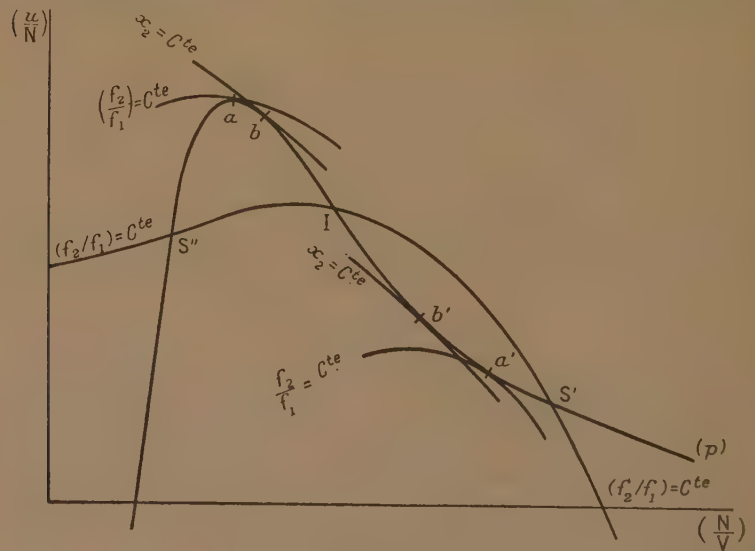


Fig. 35.

métavolume, sur lequel nous traçons les isobares (abaque universel, graphique IV), les équititres (données expérimentales, avec interpolation pour la zone inobservable) et les isodynes, déduites des équititres (§ 92-94).

Sur une isobare donnée (p) (fig. 35) :

1° Les points b et b' de contact de lignes équititres (s'il existe de

tels points) limitent l'arc bb' où il y a instabilité mécanique ($\partial p/\partial V > 0$) parce que la pente de l'isobare y serait inférieure à celle de l'équititre (§ 88).

2° Les points a et a' de contact de lignes isodynes limitent la zone d'instabilité à la mixtion ; sous la pression p, les mélanges correspondant aux points des arcs ab et $a'b'$ subissent (plus ou moins vite, mais nécessairement) une démixtion, parce que la pente de l'isobare y est inférieure à celle de l'isodyne.

3° Si les points a et a' existent, il passe au-dessus de l'un et au-dessous de l'autre, une courbe isodyne qui détermine avec l'isobare p deux aires équivalentes. Les points d'intersection S″ et S′

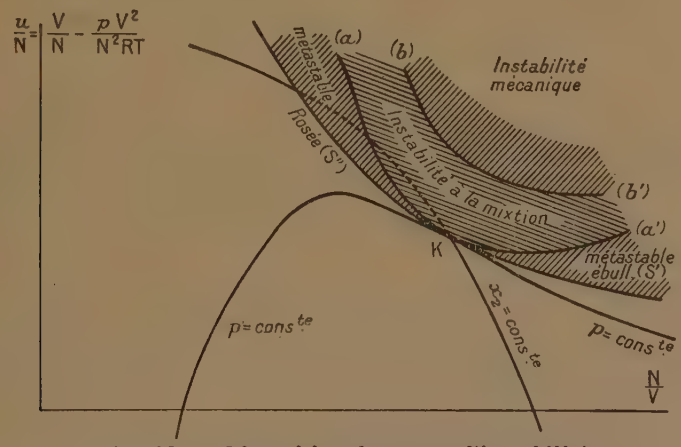


Fig. 36. — Disposition des zones d'instabilité au voisinage d'un point critique de démixtion.

représentent les phases en équilibre. Les arcs aS″ et a'S′ correspondent à des états métastables (§ 41) mais, en principe, observables (1).

Toutes les particularités de la démixtion sont donc prévisibles d'après l'équation d'état du mélange et — plus aisément — *d'après sa représentation graphique densité-métavolume.*

Faisons maintenant varier la pression p : les points S″ et S′ engendrent la courbe des états saturants (lignes de rosée et d'ébullition) ; les arcs aS″ et a'S′ engendrent la zone de métastabilité ; les arcs ab et $a'b'$ engendrent une zone où le mélange est instable, l'arc bb' une zone d'instabilité mécanique.

Le point critique K (fig. 36) est la limite commune des points S′, S″, a et a'. La courbe des états saturants y est tangente à l'isobare.

(1) Au voisinage de a ou de a', il n'est pas impossible que les fluctuations suffisent à provoquer la démixtion.

En général, il n'y a pas instabilité mécanique au voisinage du point critique. En effet, l'inégalité (208) devient, au point critique, une égalité ; $\left(\partial p/\partial \frac{N}{V}\right)$ ne peut être nulle que si $\left(\partial \frac{u}{N}\Big/ x_2\right)=0$, il s'agirait d'un point à la fois critique et azéotropique (§ 101). En général, $\left(\partial p/\partial \frac{N}{V}\right)$ est non nulle, donc positive au point critique et, par continuité, dans son voisinage.

CHAPITRE V

Vérification expérimentale aux points critiques : mélanges méthane-propane.

98. Possibilité d'un contrôle expérimental de la formule de Gillespie par le point critique. — Au point critique (§ 91) l'isobare et l'isodyne sont osculatrices. Nous allons vérifier seulement qu'elles sont tangentes. La pente de l'isobare est donnée par l'équation (210), celle de l'isodyne est exprimée explicitement par (211), déduite de la formule de Gillespie (39).

Si l'égalité des pentes (210) et (211) est vérifiée expérimentalement au point critique, nous aurons ainsi un contrôle de la formule de Gillespie ; donc (chap. prélim. III, § 15) une vérification de l'hypothèse faite sur l'énergie utilisable d'un mélange de gaz parfaits.

99. Pentes de l'équititre et de l'isobare. — La *pente de l'isobare* peut être calculée avec précision puisque, sur le graphique densité (x)-métavolume (y), l'isobare a pour équation (5) :

$$y=\frac{1}{x}-\frac{p}{RT}\frac{1}{x^2} \qquad \text{donc pour pente :} \qquad y'=-\frac{2xy-1}{x^2}.$$

Pour le mélange 0,557 C_3H_8 + 0,443 CH_4 nous avons (§ 76) un état critique, à 55° C, sous 82,7 atm., de densité $x=7{,}30$ moles/dm³ d'où le métavolume :

$$y=u=V-(pV^2/RT)=0{,}0794 \text{ dm}^3 \text{ par mole}$$

et la pente :

$$\frac{\delta(u/N)}{\delta(N/V)}=y'=-\frac{2xy-1}{x^2}=-0{,}0030.$$

La *pente de l'équititre* peut être mesurée assez exactement sur le graphique Vc, les équititres étant presque rectilignes. On trouve :

$$\frac{\partial(u/N)}{\partial(N/V)}=-0{,}009.$$

La pente de l'isobare est donc, très nettement, algébriquement supérieure à celle de l'équititre (§ 88 et 91).

100. Pentes de l'isodyne et de l'isobare. — La pente de l'isodyne est donnée par l'équation (211) ; ici :

$$\frac{1}{x_1 x_2} = \frac{1}{0{,}557} \times \frac{1}{0{,}443} = 4{,}05.$$

D'après l'équation (12) :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} = 2(u_1 + u_2 - 2u_{12})$$

est donnée par le graphique VII.

En intégrant numériquement :

$$\int_0^{7{,}3} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}\, d\frac{1}{V} = 1{,}2.$$

La pente (éq. 211) de l'isodyne sera égale à celle de l'isobare si :

$$(0{,}009 - 0{,}0030) \times (4{,}05 - 1{,}2) = \left(\frac{\partial u}{\partial x_2}\right)^2$$

ou :

$$\frac{\partial u}{\partial x_2} = 0{,}13.$$

Le graphique VI*c* donne, approximativement $(\partial u/\partial x_2) = 0{,}14$. La vérification est satisfaisante, étant donnée la difficulté d'estimer les dérivées, et les approximations faites (lignes droites sur le graphique V*c* et paraboliques sur le graphique VI*c*).

CHAPITRE VI

Equilibres azéotropiques.

101. Condition nécessaire. — L'équilibre de deux phases de même composition mais de densités différentes est dit azéotropique. Souvent ce sont une phase liquide et une vapeur.

Le rapport des fugacités est le même dans les deux phases, soit V″ le volume molaire de la phase vapeur, V′ celui du liquide, u le métavolume molaire ; la formule de Gillespie donne, (x_2/x_1) ayant ici même valeur dans les deux phases :

$$\frac{f_2 x_1}{f_1 x_2} = \exp - \int_0^{\left(\frac{1}{V''}\right)} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\frac{1}{V} = \exp - \int_0^{\left(\frac{1}{V'}\right)} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\frac{1}{V}$$

donc :

$$\int_{\frac{1}{V'}}^{\frac{1}{V''}} \frac{\partial u}{\partial x_2}\, d\frac{1}{V} = 0. \qquad (235)$$

La valeur moyenne de $(\partial u/\partial x_2)$ *pour les densités comprises entre celles des phases en équilibre, est nulle.*

Donc, *pour l'un de ces états intermédiaires* $(\partial u/\partial x_2) = 0$.

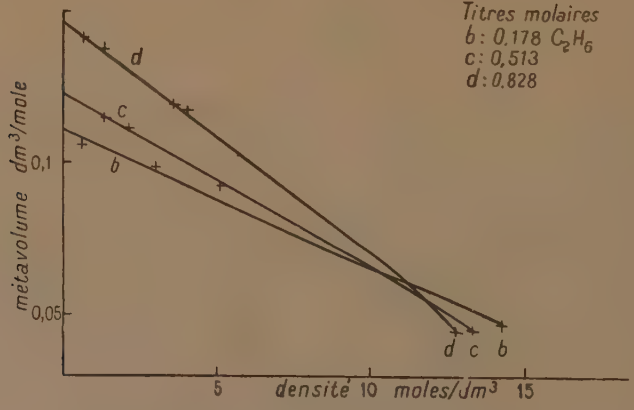
102. Interprétation géométrique. — Sur le graphique densité-métavolume, *les équititres ont une enveloppe.*

En effet, une équititre représente u en fonction de $(1/V)$; elle dépend du paramètre x_2. L'équititre de paramètre $x_2 + \varepsilon$ a pour ordonnée $u + \varepsilon.(\partial u/\partial x_2)$; ces courbes, infiniment voisines, $(e)(e')$ se rencontrent au point où $(\partial u/\partial x_2) = 0$: c'est le point caractéristique, qui engendre l'enveloppe E (fig. 37).

Fig. 37.

Si les équititres ont une enveloppe, les isodynes ont la même enveloppe. Au point caractéristique, équititre et isodyne sont osculatrices. En effet, d'après (211) et (209), la pente de l'isodyne est partout supérieure à celle de l'équititre, sauf au point où $(\partial u/\partial x_2) = 0$ où ces pentes sont égales.

Ces propriétés se retrouvent sur le graphique d'Andrews (volume-pression), car la transformation des coordonnées conserve l'intersection, le contact et l'ordre du contact.



Graphique XVII. — $CO_2 + C_2H_6$ à 37°8 C.

103. Exemple : Mélanges éthane-anhydride carbonique. — Les exemples d'équilibre azéotropique sont très nombreux, mais, à ma connaissance, l'étude correspondante du métavolume n'a pas été faite. Reamer a publié la compressibilité des mélanges $CO_2 + C_2H_6$ à une température de 37°8 C. Le graphique XVII (densité-métavolume) montre nettement l'*enveloppe* des équititres.

A cette température, le mélange est stable, mais à des températures inférieures d'une dizaine de degrés seulement, Kuenen avait observé la séparation en deux phases, avec équilibres azéotropiques.

104. Remarque. — L'existence d'une enveloppe des lignes équititres sur le graphique densité-métavolume est une *condition nécessaire à l'azéotropie, mais non suffisante.*

Le graphique Vc montre une enveloppe chez les mélanges méthane-propane; mais les points caractéristiques ne sont pas compris dans les états intermédiaires entre liquide et vapeur, il ne peut donc pas y avoir d'azéotropes.

CHAPITRE VII

Démixtion en phases liquides.

105. Aspect de l'isodyne. — Certains systèmes (eau + oxyde d'éthyle, par exemple), à une température donnée, sous une pression convenable, se séparent en trois phases fluides. Celle qui peut être détendue indéfiniment, tout en restant homogène, est appelée vapeur ; les deux autres, liquides. Si l'on augmente légèrement la pression, la phase vapeur disparaît, mais il reste les deux phases liquides.

La théorie de l'équilibre des phases, de la stabilité et des états critiques, s'applique, bien entendu. Lorsqu'il existe trois phases, elles sont isothermes, isobares et isodynes, et stables. Sur le graphique isotherme densité-métavolume, l'isobare coupe l'isodyne en trois points S″S′S‴ où (condition de stabilité, § 89) sa pente est supérieure à celle de l'isodyne ; par conséquent, elle la coupe aussi en deux points intermédiaires (fig. 38) représentant des états instables, I et I′.

Dans le domaine des états liquides, il existe alors des points tels que I′ *où l'isodyne a une pente supérieure à celle de l'isobare*, d'où instabilité et démixtion.

106. Aspect de l'isodyne et formule de Gillespie. — La formule de Gillespie doit rendre compte de cette particularité. En effet, la pente $\Delta \frac{u}{N} \Big/ \Delta' \frac{N}{V}$ de l'isodyne est donnée par l'équation (211).

Lorsque x_1x_2 est petit, c'est-à-dire pour un corps presque pur, elle se confond avec celle de l'équititre $\partial \frac{u}{N} / \partial \frac{N}{V}$; les propriétés des solutions très étendues (séparation en phases, points critiques) se confondent à la limite avec celles des constituants purs.

Mais lorsque x_1x_2 est maximum, c'est-à-dire pour un mélange équimoléculaire, elle peut être très supérieure à la pente de l'équititre et devenir supérieure même à celle de l'isobare : d'où démixtion.

Sur la figure 38, l'isodyne traverse le faisceau d'équititres, mais elle est presque confondue avec les équititres pour les corps presque

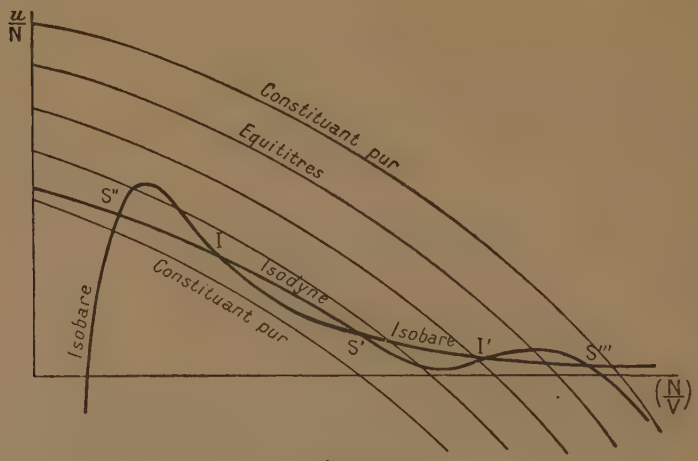


Fig. 38.

purs, tandis qu'elle se redresse pour les compositions voisines de la composition équimoléculaire.

Il en résulte une vapeur S'' riche en constituant volatil (u petit) ; un liquide S' riche en constituant volatil, et un liquide S''' riche en constituant non volatil.

107. Variables titre, pression. — Pour les liquides, il est utile d'employer les résultats des mesures faites à pression constante. A température constante, d'après la définition des fugacités (§ 14) :

$$\frac{\partial}{\partial p} \mathrm{Ln} \frac{f_2}{f_1} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mathrm{RT}} \right) = \frac{1}{\mathrm{RT}} \left(\frac{\delta \mathrm{V}}{\delta n_2} - \frac{\delta \mathrm{V}}{\delta n_1} \right) = \frac{1}{\mathrm{RT}} \frac{\delta(\mathrm{V}/n)}{\delta x_2}$$

(δ, différentielle à T et p constantes ; n_1, n_2 nombre de moles des constituants, $n = n_1 + n_2$; titre $x_2 = n_2/n$; on utilise le fait que $\mathrm{V}dp - \mathrm{S}d\mathrm{T} + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ est une différentielle totale).

D'où, en partant de $f_2/f_1 = x_2/x_1$ pour un mélange de gaz parfaits, la formule de Gillespie :

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{x_2}{x_1} \exp \int_0^p \frac{\delta(V/n)}{\delta x_2} \frac{dp}{RT} \qquad (240)$$

l'intégrale pouvant être prise soit le long des équititres théoriques (hypothèse des états intermédiaires entre gaz et liquide) soit sur la courbe décrivant une expérience réelle de compression réversible du système. La condition de stabilité (206) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x_2} Ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{x_1 x_2} + \int_0^p \frac{\delta^2(V/n)}{\delta x_2^2} \frac{dp}{RT} \geqslant 0. \qquad (241)$$

Elle montre qu'une augmentation de pression favorise la mixtion lorsque $\delta^2 \frac{V}{n} \Big/ \delta x_2^2 > 0$, c'est-à-dire lorsque le mélange se fait avec contraction. Mais $\delta^2 \frac{V}{n} \Big/ \delta x_2^2$ apparaît mal sur les graphiques. Il me semble préférable d'utiliser (208) en y remplaçant :

$$\frac{\partial(u/n)}{\partial x_2} \text{ par } - \frac{V^2}{n^2 RT} \frac{\partial p}{\partial x_2} \quad (1) \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial p}{\partial x_2} \text{ par } - \frac{\partial p}{\partial(V/n)} \frac{\delta(V/n)}{\delta x_2}$$

soit :

$$\frac{1}{x_1 x_2} - \int_0^{\frac{1}{V}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} d\frac{1}{V} + \frac{1}{nRT} \frac{\partial p}{\partial V} \left(\frac{\delta V}{\delta x_2}\right)^2 \geqslant 0. \qquad (242)$$

La stabilité sera favorisée si :

1° $x_1 x_2$ petit : corps presque purs (une miscibilité au moins partielle semblerait donc toujours possible entre fluides) ;

2° $\partial^2 u/\partial x_2^2 < 0$ ce qui, sur le graphique du métavolume, manifeste de fortes attractions entre molécules différentes ;

3° pour l'état liquide $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \text{ très négatif}\right)$ par des volumes molaires voisins ; $\delta \frac{V}{n} \Big/ \delta x_2$ s'interprète en effet comme la différence entre les *volumes molaires partiels* $\frac{\delta V}{\delta n_2} - \frac{\delta V}{\delta n_1}$ (E. Darmois, *J. Ph.*, juillet 1943).

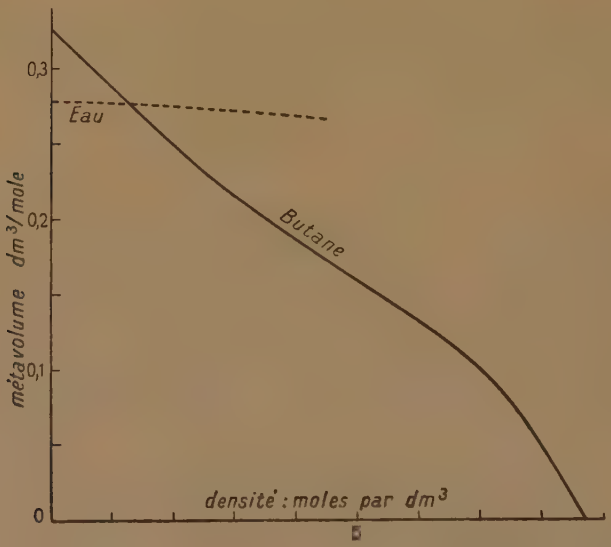
108. Exemple : mélanges butane et eau. — L'étude des systèmes butane + H_2O a été entreprise par Reamer et Sage ; elle n'est pas achevée, mais semble devoir illustrer l'application de la théorie à des fluides peu miscibles.

Par exemple, à 138° C, sous 34 atm., ils observent trois phases en équilibre : une vapeur ($93C_4H_{10} + 7H_2O$), un liquide léger ($97{,}3C_4H_{10} + 2{,}7H_2O$), un liquide plus dense, riche en eau.

Dans son ensemble, l'isodyne a donc l'aspect indiqué figure 38 ;

son redressement dans la région des liquides est dû à la très grande différence des volumes molaires du butane et de l'eau *liquides*.

Le graphique XVIII représente les métavolumes d'après Beattie et Keyes à 152° C : ils sont du même ordre dans l'état *gazeux*.



Graphique XVIII. — Butane et eau à 152° C.

Dans le détail, l'isodyne passe de 7 o/o H_2O à 2,7 o/o H_2O puis à près de 100 o/o H_2O, il y a donc, entre le gaz et le liquide léger, un point où l'isodyne à un titre minimum : donc les équititres doivent avoir une enveloppe.

En fait, le graphique XVIII montre que les isothermes de H_2O et du butane se coupent, ce qui confirme l'existence d'une telle enveloppe.

TROISIÈME PARTIE

LIMITES DE MISCIBILITÉ D'APRÈS LES MODÈLES DE FORCES INTERMOLÉCULAIRES

INTRODUCTION

109. Le fluide considéré comme l'ensemble de ses molécules. — Nous avons (Préliminaires, chap. IV, V, VI) considéré l'état d'un fluide comme défini par les coordonnées x_1, ..., z_N des centres de ses molécules, supposées sphériques. Sinon (molécules polyatomiques), on introduit aussi des paramètres d'orientation, il faudrait même ajouter des paramètres de déformation. L'énergie potentielle W est une fonction de toutes ces coordonnées et tous ces paramètres.

Pour les molécules sphériques, nous avons admis (Préliminaires, chap. VI) :

$$W = \sum_{ij} W(r_{ij}).$$

r_{ij} étant la distance des centres des molécules M_iM_j et la somme Σ étendue à tous les couples de 2 molécules. Cette hypothèse de *l'additivité des énergies des couples de molécules* est admise aussi pour la théorie des états condensés de Lennard-Jones et pour celle des énergies superficielles (capillarité).

Quelle est la fonction $W(r_{ij})$? Voyons comment London l'a rattachée à la structure de l'atome.

110. Le fluide considéré comme un ensemble de noyaux et d'électrons. — Si nous considérons le fluide comme constitué des noyaux et des négatons de tous ses atomes, son état sera défini par les coordonnées de position des noyaux et des négatons (auxquelles il faut ajouter les indices de spin [1]). *L'énergie potentielle sera l'énergie électrostatique* calculée par la loi de Coulomb.

Mais, le champ électrique autour d'un noyau étant très intense, les approximations de la mécanique des trajectoires (§ 18) ne sont pas justifiées, et la mécanique ondulatoire s'impose.

[1] L. de Broglie. *L'électron magnétique*. Pour simplifier, nous ferons, toutes les fois que possible, abstraction du spin.

On simplifie le problème grâce au *théorème de Born et Oppenheimer* (1) qui peut se résumer ainsi : on appliquera, en première approximation, la mécanique classique aux noyaux (corpuscules lourds) et la mécanique ondulatoire aux électrons.

Soient donc $x_1, \ldots, z_N$ les coordonnées des noyaux ; $\xi, \ldots, \zeta_n$ celles des électrons ; $P(x_1, \ldots, \zeta_n)$ l'énergie électrostatique, nous considérons $x_1, \ldots, z_N$ comme bien déterminés, tandis qu'à $\xi_1, \ldots, \zeta_n$, on ne peut attribuer de position précise, le « mouvement des électrons » étant représenté seulement par une fonction d'onde $\Phi(x_1, \ldots, \zeta_n, t)$ ou (§ 19) par une onde stationnaire $\varphi(x_1, \ldots, \zeta_n)$ d'équation (48) :

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta_n^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[W - P(x_1, \ldots, \zeta_n)]\varphi = 0. \qquad (250)$$

Pour un point $x_1, \ldots, z_n$ donné, cette équation, où les variables sont $\xi_1, \ldots, \zeta_n$ n'a de solutions φ que pour certaines valeurs du nombre W : *soit* W_0 *la plus petite :* c'est une fonction de $x_1, \ldots, z_N$.

On cherchera ensuite le mouvement des noyaux, défini par une fonction $\psi(x_1, \ldots, z_N)$ satisfaisant à (50) :

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{1}{m_N}\frac{\partial^2\psi}{\partial z_N^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}[E - W_0(x_1, \ldots, z_N)]\psi(x_1, \ldots, z_N) = 0.$$

$W_0(x_1, \ldots, z_N)$ *apparaît donc comme l'énergie d'interaction entre les atomes*, fonction des coordonnées de leurs noyaux.

111. Interaction entre 2 atomes. — Soient 2 noyaux et des négatons, en nombre tel que la charge totale soit nulle ; le tout, dans un domaine illimité. Plusieurs auteurs (London, Heitler, Slater, Kirkwood...) ont calculé W_0 qui est fonction de r, distance des noyaux. Cette fonction est représentée par la figure 41, montrant *une valeur très négative*, pour $r = \rho$.

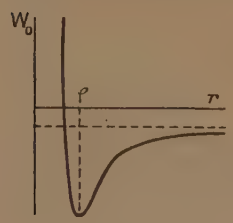


Fig. 41.

Il doit donc se former une molécule, dans laquelle la distance des noyaux sera ρ.

Mais si nous imposons à la fonction φ d'être antisymétrique (c'est-à-dire changée en $-\varphi$ quand on permute les coordonnées (de position et de spin) de deux électrons), *le minimum de* W_0 *pourra, dans certains cas, être peu accentué.* Cette hypothèse complémentaire rend compte du fait que certains fluides restent monoatomiques.

(1) *La Mésomérie*, publié sous la direction de L. de Broglie, 1947, 162.

112. Propriétés de l'interaction de London entre molécules monoatomiques. — *a*) Pour r grand, les distributions probables de négatons présentent deux agglomérations, une autour de chaque noyau ; $W_0(\infty)$ est la somme des termes spectraux minimums de deux atomes indépendants. La différence $W_0(r) - W_0(\infty)$ apparaît comme une perturbation.

b) London a montré que cette perturbation, aux grandes distances, est liée à celles que l'on peut produire par un champ électrique. Dans un champ électrique, l'atmosphère électronique de l'atome seul n'est plus centrée sur le noyau : l'atome acquiert les propriétés d'un *dipole :* ceci constitue la *polarisabilité* de l'atome. Pour r grand :

$$W_0(r) - W_0(\infty) = -c_1 r^{-6} - c_2 r^{-8} - c_3 r^{-10} - \ldots \qquad (251)$$

London obtient, dans les cas les plus simples (252) :

$$c_1 = \frac{3}{2} \frac{\Delta_1 \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} \alpha_1 \alpha_2 \quad \begin{cases} \alpha_1, \alpha_2 \text{ (polarisabilités statiques des deux atomes),} \\ \Delta_1, \Delta_2 \text{ (quantités très voisines des énergies d'ionisation).} \end{cases}$$

La polarisabilité est liée aussi à la *dispersion optique*, d'où le nom d'*énergie de dispersion* donné à $-c_1 r^{-6} - \ldots$

c) *L'énergie de London* $W_0(r)$ *est indépendante de la température.*

d) Aux grandes distances, elle est *additive* (§ 109).

e) Quand $r \to 0$, $W_0(r) \to +\infty$ très rapidement : Slater et Kirkwood proposent une loi de la forme $P(r) \exp -(\rho/r)$ où P est une fonction rationnelle.

113. Molécules polyatomiques. — Soit une molécule diatomique, dont les deux noyaux sont à la distance ρ qui rend $W_0(\rho)$ minima, occupant chacun une position déterminée (au sens classique) ; l'atmosphère électronique étant définie par sa probabilité $|\varphi|^2$ (éq. 250). Cette distribution d'électricité produira, alentour, un potentiel électrostatique. Aux grandes distances R du centre, il est de la forme :

$$\frac{\Sigma q}{R} + \frac{\mu \cos\theta}{R^2} + \ldots$$

Σq est la charge totale (nous la supposons nulle), μ est le *moment dipolaire*, θ l'angle entre le vecteur-dipole et la direction R.

Il semble que les molécules compactes *non dipolaires* ($\mu = 0$) (N_2, CH_4, ...) ou faiblement dipolaires (CO) se comportent comme des molécules monoatomiques. Leurs interactions sont calculables par des forces de London.

Par contre, *deux molécules dipolaires* en présence l'une de l'autre présentent une énergie électrostatique fonction des orientations de

leurs dipoles. Aux basses températures et aux petites distances, il peut en résulter une *quasi-combinaison ou association* des molécules dans leur situation respective d'énergie minima (alignement des dipoles) d'où une valeur négative importante de l'énergie d'interaction.

Aux plus hautes températures et aux plus grandes distances, l'énergie électrostatique des dipoles μ_1, μ_2 est encore :

$$W = -2\mu_1\mu_2 R^{-3} \times [\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi]$$

$\theta_1 =$ angle $\widehat{\mu_1, R}$; $\theta_2 =$ angle $\widehat{\mu_2, R}$; φ, angle des plans (μ_1, R) et (μ_2, R). Tenons compte du facteur de probabilité en statistique de Gibbs :

$$\sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi . \exp - W/kT$$

et développons l'exponentielle en série de R^{-3}/kT : nous trouverons pour valeur moyenne de W par rapport à toutes les orientations $0 < \theta_1 < \pi$; $0 < \theta_2 < \pi$; $0 < \varphi < 2\pi$:

$$W(R) = -\frac{2}{3kT}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{R^6} - \ldots \qquad (253)$$

(effet d'orientation).

Cette fonction dépend de la température. De plus, elle n'est pas additive (Margenau).

Enfin, une molécule, par son champ électrostatique, polarisera les molécules voisines ; il en résulte (« effet d'induction ») une énergie qui, sans être négligeable, est nettement inférieure aux forces de London. Elle est de la forme :

$$-(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2)R^{-6} - \ldots \qquad (254)$$

indépendante de T, et additive.

114. Ordre de grandeur et vérifications. — Les polarisabilités et les moments dipolaires sont évalués d'après la dispersion optique et les constantes diélectriques ; les coefficients des formules des § 112-113 sont donc calculables *a priori*.

Pour contrôler les hypothèses, Stockmayer utilise le second coefficient du viriel : l'équation (59), pour les molécules polaires, devient :

$$B(T) = -\frac{\mathcal{N}}{4}\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[1 - \exp - \frac{W(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)}{kT}\right] R^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dR d\theta_1 d\theta_2 d\varphi \qquad (255)$$

(statistique de Gibbs : il ajoute une correction quantique selon Kirkwood). Il suppose pour W la forme :

$$W = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^s - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] - 2\mu^2 R^{-3} [\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi].$$

Il détermine les constantes : σ, d'après la structure des états solides, s (exposant élevé, 12, 24, voire $+\infty$) et ε empiriquement de manière à retrouver les valeurs expérimentales de B(T) données par les isothermes densité-métavolume : $4\varepsilon\sigma^6$ doit s'identifier au coefficient c_1 de l'équation (251). Le tableau suivant résume les résultats en prenant pour unité 10^{-60} erg-cm^6. Il montre que la théorie donne bien l'ordre de grandeur des énergies d'interaction ; la discussion de Stockmayer montre d'ailleurs que l'accord est satisfaisant. Notons que, même pour les molécules dipolaires, dans l'état gazeux, l'énergie de London reste souvent la plus importante.

CH_4	$2\mu^4/3kT=0$	$2\alpha\mu^2=0$	$c_1=112$	$4\varepsilon\sigma^6=254$
NH_3	$(T=293)\,84$	10	93	106
H_2O	190	10	47	70

CHAPITRE PREMIER

Emploi de modèles simplifiés d'énergies intermoléculaires.

115. Difficultés de la statistique des fluides. — D'après les indications du chapitre d'introduction qui précède, il sera difficile sinon illusoire, de faire entrer les énergies intermoléculaires dans les équations d'un fluide, surtout lorsque ces énergies peuvent prendre des valeurs très négatives.

C'est seulement dans le cas des gaz (purs ou mélangés) sous grand volume, dans le calcul du second coefficient du viriel, que la théorie peut s'appliquer avec rigueur, et justifier l'ordre de grandeur des approximations faites ; là, les interactions des molécules deux à deux sont seules à considérer. D'où le grand intérêt de la méthode de Stockmayer et Beattie (Prélim., chap. VI et § 114).

Mais dès qu'il s'agit d'états condensés, où plusieurs molécules se trouvent groupées dans un petit espace, le problème se complique. L'énergie d'interaction du système est la somme des énergies d'interaction des couples de molécules prises deux à deux de toutes les manières possibles, — elle est additive au sens du § 109 — lorsque les formules de London sont valables. Il n'en est pas de même si les interactions prennent le caractère de combinaisons chimiques, ou même de fort alignement dipolaire.

La statistique de Gibbs est légitime lorsque les termes spectraux d'interaction d'un système sont voisins (§ 29 et 30) ; mais elle perd vraisemblablement ses droits lorsque le système présente (eau, alcools) un spectre d'absorption radioélectrique et infrarouge, dépen-

dant, semble-t-il, non seulement des états de rotation des molécules, mais des interactions.

Aussi, sommes-nous réduits à comparer les fluides réels à des modèles simplifiés, calculables.

Nous connaissons deux modèles typiquement opposés, entre lesquels on tâchera de situer les moins caractérisés : le modèle des fluides monoatomiques de Lennard-Jones et Devonshire et le modèle des fluides associés [E. Darmois. *J. Ph.*, 1944, 29 et 73].

Les électrolytes ne se ramènent d'ailleurs à aucun des deux cas précédents, en raison de la grande portée (« long range ») du potentiel électrostatique de l'ion.

116. Le modèle monoatomique de Lennard-Jones et Devonshire. — Les molécules sont sphériques, l'énergie d'interaction du système est la somme des énergies d'interaction des $N(N-1)/2$ couples. L'énergie de deux molécules $W_0(r)$ est représentée par la figure 41 avec un minimum peu accentué. La statistique est celle de Gibbs.

Lennard-Jones suppose en outre $W_0(r)$ assimilable à :

$$W_0(r) = \lambda r^{-s} - \mu r^{-6} = k\tau\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right].$$

Pour s infini, on a le modèle « à sphères impénétrables » de diamètre σ. Lennard-Jones prend $s = 12$.

Tous les fluides ayant un même exposant s, obéissent à la loi des états correspondants et ont même équation d'état réduite.

Lennard-Jones a calculé les isothermes de ce fluide-type en faisant des simplifications dans le calcul de la fonction de partition. On trouvera les chiffres dans *Proc. Roy. Soc. London*, 1937 et 1938.

117. Vérifications. — Prigogine a donné des vérifications expérimentales des formules de Lennard-Jones (*J. Ph.*, 1944, 16). La dilatation des liquides et la fugacité, calculées d'après la fonction de partition de Lennard-Jones, sont en bon accord avec l'expérience : la température absolue d'ébullition (fugacité = 1 atm. si la vapeur est parfaite) calculée (Lennard-Jones, 1938) sembla, pour les molécules à haute symétrie (Ar, Ne, CH_4, CCl_4, $SnCl_4$, C_6H_6) systématiquement inférieure, de 8 à 10 o/o, à la température d'ébullition observée.

Prigogine a montré aussi que l'on peut calculer la quantification des mouvements de la molécule de Lennard-Jones dans la « cage » formée par ses voisines : il a calculé, à 10 o/o près, la chaleur spécifique de l'hydrogène liquide.

Il semble donc que, malgré les simplifications faites dans le calcul, l'emploi du modèle de Lennard-Jones se justifie par son accord avec l'expérience. L'accord est même bon pour certaines molécules polyatomiques (N_2, O_2, CO, etc...).

118. Mélange de molécules de London. — Il faut prendre garde que le mélange de fluides de London, à énergie d'interaction faiblement négative, *n'est, en général, pas idéal.*

Nous avons vu que le mélange de gaz presque parfaits sera idéal si :

$$2B_{12} = B_1 + B_2.$$

Les graphiques VI *abc* montrent qu'il n'en est pas ainsi pour CH_4 et C_3H_8, gaz non polaires et non associatifs. On peut aussi chercher à calculer B_{12} au moyen des équations (61) et (252). Beattie et Stockmayer et Kritchevskyi ont envisagé aussi le problème d'après les données expérimentales : en général, avec les conventions de signe adoptées ici :

$$B_{12} < B_1 + B_2.$$

Ce serait seulement dans le cas où les molécules auraient même polarisabilité, même potentiel d'ionisation (252) et même encombrement, que le mélange des gaz serait idéal.

Il en est de même pour l'état liquide. L'hypothèse de l'idéalité de mélanges liquides non polaires et non associatifs conduit à des absurdités [E. Darmois. *J. Ph.*, 1944, 32 : exemples tels que : argon + azote] lorsque l'on veut la confronter à l'expérience.

Il faut donc admettre que le mélange de constituants non polaires et non associatifs mais de propriétés moléculaires différentes est, en principe, non idéal et se caractérise, comme dit M. E. Darmois, par une déviation positive à la loi de Raoult.

119. Mélanges associatifs. — Si, par contre, il existe dans les constituants purs ou dans le mélange, des énergies intermoléculaires très négatives, il y a, aux basses températures, quasi-combinaison ou association : il en résulte une diminution de pression, une augmentation du métavolume.

L'ensemble doit être traité comme un mélange ternaire, ou plus complexe. Si les phénomènes d'association sont moindres dans le mélange, les déviations positives à la loi de Raoult seront exagérées, il y aura tendance à la démixtion ; l'expérience montre que le cas contraire existe aussi.

Reconnaissances personnelles. — L'auteur tient à exprimer sa reconnaissance à M. Pichot, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, non seulement pour ses précieux conseils, mais pour l'accueil reçu dans son laboratoire par un officier qui, désarmé provisoirement par l'occupant, cherchait une situation digne. Et à M. Darmois, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui par ses suggestions et ses documents, lui a permis de mener à bien ce travail. M. J. Gazeau, lithographe au Prytanée, a, par un travail acharné, réalisé le manuscrit dans un temps minimum. Les graphiques ont

été tirés à la Section Technique de l'Armée et à la Direction des Fabrications d'Armement, au format 250 × 300 mm avec le quadrillage millimétrique.

ANNEXE I

Table des constantes, en unités : C. G. S., centigrade, électrostatique.

La première colonne indique la valeur admise en 1936 (Fowler. *Statistical Mechanics*), la deuxième résulte d'une étude de Dunnington (*Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 65).

Charge de l'électron	$4{,}770.10^{-10}$	$4{,}802.10^{-10}$
Constante de Planck h	$6{,}547.10^{-27}$	$6{,}620.10^{-27}$
Constante de Boltzmann k . . .	$1{,}371.10^{-16}$	$1{,}380.10^{-16}$
Nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$	$6{,}064.10^{+23}$	$6{,}024.10^{+23}$
Masse de l'électron	$9{,}035.10^{-28}$	$9{,}110.10^{-28}$
Vitesse de la lumière c	$2{,}998.10^{+10}$	$2{,}998.10^{+10}$

ANNEXE II

Equations d'état.

Equation d'état et palier. — Montrons sur l'exemple du propane pur comment on peut choisir une équation d'état de la forme (3), § 3 qui satisfasse à la règle du palier (cf. § 6, fig. 2). A 54°4 C [RT = 26,88 atm. × dm³] sous 19,2 atm., le liquide (S′) et la vapeur (S″) en équilibre contiennent :

liquide : $(n'/V') = 10{,}13$ moles/dm³ ; métavolume molaire $\frac{u'}{m'} = 0{,}092$;

vapeur : $(n''/V'') = 1{,}04$ moles/dm³ ; métavolume molaire $(u''/n'') = 0{,}301$.

Le long de la courbe γ d'équation $(p/RT) = C^{te}$ (éq. 5, § 4) :

$$\int_{S''\gamma S'} y\,dx = \mathrm{Ln}\,\frac{n'}{V'} - \mathrm{Ln}\,\frac{n''}{V''} + \frac{pV'}{n'RT} - \frac{pV''}{n''RT}$$

$$= 2{,}276 + 0{,}071 - 0{,}687 = 1{,}66.$$

Dans l'impossibilité de tracer expérimentalement l'arc d'isotherme S″γS′ l'hypothèse la plus simple consiste à le remplacer, sur le graphique densité-métavolume, par un *segment de droite* :

$$(u/n) = \rho - n\sigma/V \qquad \text{ou} \qquad p = \frac{nRT}{V}\left(1 - \rho\frac{n}{V} + \sigma\frac{n^2}{V^2}\right)$$

$$\left(\frac{n'}{V'} - \frac{n''}{V''}\right)\sigma = \frac{u''}{n''} - \frac{u'}{n'} = 0{,}209 \quad \text{d'où :} \quad \sigma = 0{,}0230.$$

Alors :

$$\int_{S''}^{S'} \frac{u}{n}\, d\frac{n}{V} = \frac{0{,}301 + 0{,}092}{2} \times (10{,}13 - 1{,}04) = 1{,}78 > 1{,}66.$$

Il faut donc diminuer cette intégrale de 0,12 et, pour cela, remplacer le segment de droite S″S′ par un *arc de parabole :*

$$(u/n) = \rho - \sigma n/V + \tau\left(\frac{n}{V} - \frac{n'}{V'}\right)\left(\frac{n}{V} - \frac{n''}{V''}\right).$$

L'aire comprise entre l'arc et la corde est $\frac{2}{3}\left(\frac{n'}{V'} - \frac{n''}{V''}\right)h$, si l'ordonnée de la parabole est inférieure de h à celle de la droite, pour :

$$\frac{n}{V} = \frac{1}{2}\left(\frac{n'}{V'} + \frac{n''}{V''}\right).$$

D'où :

$$h = \frac{3}{2} \times \frac{0{,}12}{10{,}13 - 1{,}04} = 0{,}020\,; \qquad \tau = 4h \Big/ \left(\frac{n'}{V'} - \frac{n''}{V''}\right)^2 = 0{,}97 . 10^{-3}.$$

Mais la parabole ne représente pas du tout correctement la compressibilité du propane liquide. Nous lui ajouterons donc un terme correctif :

$$-\lambda\left(\frac{n}{V} - \frac{n'}{V'}\right)\left(\frac{n}{V} - \frac{n''}{V''}\right)\left(\frac{n}{V} - \frac{1}{2}\frac{n'}{V'} - \frac{1}{2}\frac{n''}{V''}\right)$$

qui ne changera pas l'intégrale $\int_{S''}^{S'} \frac{u}{n}\, d\frac{n}{V}$.

λ sera choisi de sorte que la courbe passe par le point expérimental $(n/V) = 11{,}15$; $(u/n) = 0{,}049$. On obtient :

$$(u/n) = 0{,}325 - 2{,}3 . 10^{-2}\, n/V + 0{,}97 . 10^{-3}\left(\frac{n}{V} - 1{,}04\right)\left(\frac{n}{V} - 10{,}13\right) - 5{,}2 . 10^{-4}\,(n/V - 1{,}04)(n/V - 10{,}13)(n/V - 5{,}58)$$

d'où, en développant, pour une mole :

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 - \frac{0{,}365}{V} + \frac{0{,}072}{V^2} - \frac{0{,}0097}{V^3} + \frac{0{,}00052}{V^4}\right)$$

(54°4 C ; volume molaire en décimètres cubes).

La courbe densité-métavolume :

$$u = 0{,}365 - \frac{0{,}072}{V} + \frac{0{,}0097}{V^2} - \frac{0{,}00052}{V^3}$$

passe un peu au-dessus des points expérimentaux de Beattie pour la vapeur.

Equation d'état et point critique. — Voici comment déterminer une équation du type (2), § 2 qui satisfasse aux conditions du point critique.

Prenons une valeur arbitraire de b, par exemple celle déterminée au § 5 ($b = 3{,}6 \times V_{crit.}$ pour CO_2), et choisissons les constantes D et F de manière que u soit osculatrice à la courbe $p/RT =$ constante (éq. 5, § 4) au point critique.

Recommençons pour diverses valeurs de b et choisissons celle qui donne la courbe s'adaptant le mieux à l'isotherme réelle.

Il est probable que cette courbe représentera mieux l'isotherme réelle que la courbe (3) dont la courbure est trop forte aux faibles densités.

AUTEURS CITÉS

Théories

Mécanique ondulatoire et statistique :

L. de Broglie. — *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique.* Hermann.

— *L'électron magnétique* (théorie de Dirac).

E. Darmois. — *L'électron* (Presses Universitaires de France, 1947).

Fowler et Guggenheim. — *Statistical Thermodynamics*, 1939.

Goursat. — *Cours d'Analyse*, 3 (Gauthier-Villars). Voir Lichnerowicz.

Lichnerowicz. — *Algèbre et Analyse linéaires* (Masson 1947).

Hirschfelder et Rosevaere. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 15 (états condensés).

Kittel. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 615 (ultrasons).

Lennard-Jones. — *Physica*, 1937, **4**, 941. Voir Prigogine.

London. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 8.

Margenau. — *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 1. *Nombreuses bibliographies.*

J. E. Mayer. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 87 et 101, etc.

F. Perrin. — *Mécanique statistique quantique.* Collection E. Borel.

Prigogine. — *J. Ph.*, 1944, **5**, 16.

Stockmayer et Beattie. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 398 et 863 ; 1942, **10**, 473 et 476.

Kirkwood. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 597.

Thermodynamique :

E. Darmois. — *J. Ph.*, 1943, 131 et 233 ; 1944, 25 et 73.

E. Darmois. — *L'état liquide de la matière* (Albin Michel).

Duhem. — Dissolutions et mélanges. *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, 1894, **3**, fascicule 13 (« Les mélanges doubles »).

Gillespie. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 28.

Van der Waals. — *Lehrbuch der Thermodynamik*, Amsterdam, 1908.

E. Darmois. — *Thermodynamique et Rayonnement*, 1948.

Hildebrand. — *Solubility.* Voir aussi articles dans *J. Am. Chem. Soc.* et *J. Chem. Phys.*

Documents numériques

Beattie. — Propane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1589 ; Butane, 1939, **61**, 24-26.

Boomer. — Equilibres binaires hydrocarbures. *Can. J. Research*, 1938, B **16**.

FISCHER. — *Ann. Physik*, 1937, **29**, 514-526.
KEYES. — Eau. *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1936, **70**, 319.
KEYES. — Ammoniac. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1761.
KRITCHEVSKYI. — *Acta Physico-chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 217.
KUENEN. — *Phil. Mag.*, 1897, **44**, 174 ; 1902, **4**, 116. Voir POETTMANN.
KVALNESS et GADDY. — Méthane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 394.
MICHELS. — Méthane. *Physica*, 1935, **2**, 1000 ; 1936, **3**, 569.
MICHELS. — CO_2. *Proc. Roy. Soc.* (London), 1935, A **153**, 201 et 214.
MICHELS. — Région critique. *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **160**, 358.
PLANK U. KUPRIANOFF. — CO_2. *Z. tech. Physik*, 1920, **10**, 93.
POETTMANN et KATZ. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 847.
REAMER, SAGE, LACEY, SCHAAFSMA, OLDS. — Phase equilibria in Hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem.*, série de 46 articles : Propane, 1934, **26**, 1218 ; Méthane + propane, 1934, **26**, 214 ; Butane + H_2O, 1944, **36**, 381 ; $C_2H_6 + CO_2$, 1945, **37**, 688 ; Butane-décane, 1946, **38**, 986. Voir BOOMER et FISCHER.
SCATCHARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1278 ; *J. Phys. Chem.*, 1939, etc.
WIEBE et GADDY. — $H_2 + N_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60** ; $CO_2 + H_2O$. *Chem. Rev.*, 1941, **29**, 475.
TIMMERMANS. — *Les solutions concentrées.*

TABLE DES MATIÈRES

Pages

SOMMAIRE 1

PRÉLIMINAIRES. — *Méthodes utilisées en thermodynamique des fluides.* 2

Chapitre premier. — Compressibilité des corps purs : graphiques et équations 2
Chapitre II. — Compressibilité des mélanges binaires . . . 10
Chapitre III. — Fonctions thermodynamiques. Relations de Gibbs et Duhem. Fugacités. Formules de Gillespie. . . . 19
Chapitre IV. — Expression statistique des fonctions thermodynamiques ; hypothèse quantique, fonction de partition. . 25
Chapitre V. — Gaz parfaits et mélanges 31
Chapitre VI. — Gaz presque parfaits et mélanges (statistique de Boltzmann-Gibbs) 35

PREMIÈRE PARTIE. — *Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques des mélanges, par les procédés réversibles d'analyse immédiate* 42

Chapitre premier. — Réversibilité. Analyse réversible . . . 42
Chapitre II. — Equilibres 44
Chapitre III. — Systèmes binaires 47
Chapitre IV. — Réversibilité des échanges d'un constituant entre deux phases. 49
Chapitre V. — Cryométrie et fonctions thermodynamiques. . 50
Chapitre VI. — Tonométrie : vapeur pure 55
Chapitre VII. — Vapeur mixte. Discussion de l'hypothèse des vapeurs idéales. Choix de la méthode convenant à une vapeur 57
Chapitre VIII. — Application des principes de la thermodynamique aux mesures par tonométrie : méthode valable quelle que soit la densité des vapeurs. 61
Chapitre IX. — Graphiques d'équilibres liquide-vapeur méthane-propane 65
Chapitre X. — Vérification numérique de la concordance des formules de Gillespie avec celles de Duhem, pour les équilibres liquide-vapeur méthane-propane. 71

Pages

DEUXIÈME PARTIE. — *Traduction géométrique des relations thermodynamiques exactes entre la compressibilité des systèmes binaires et leur démixtion* 73

Chapitre premier. — Conditions analytiques de stabilité d'un mélange. 73
Chapitre II. — Conditions géométriques de stabilité d'un mélange. 78
Chapitre III. — Tracé des isodynes 81
Chapitre IV. — Extension, à un mélange binaire, de la règle des aires. Prévision des limites de miscibilité à partir de l'équation d'état 84
Chapitre V. — Vérification numérique aux points critiques (mélanges méthane + propane). 86
Chapitre VI. — Equilibres azéotropiques et graphique de compressibilité. 87
Chapitre VII. — Démixtion en phases liquides 89

TROISIÈME PARTIE. — *Limites de miscibilité d'après les modèles de forces intermoléculaires* 93

Introduction. — Forces de London 93
Chapitre unique. — Modèles simplifiés d'interaction dans les fluides 97

ANNEXES. — Annexe I : Table de constantes 100
Annexe II : Détermination numérique d'équation d'état. 100

BIBLIOGRAPHIE 102

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les électrons dans les métaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 mai 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1033, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 1094. — 7-1949.